



Etude de fils semi-conducteurs dopés individuels par techniques locales d'analyse de surface

Julien Morin

► To cite this version:

Julien Morin. Etude de fils semi-conducteurs dopés individuels par techniques locales d'analyse de surface. Autre. Université de Grenoble, 2013. Français. NNT : 2013GRENI074 . tel-01202679

HAL Id: tel-01202679

<https://theses.hal.science/tel-01202679>

Submitted on 21 Sep 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie.**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Julien MORIN

Thèse dirigée par **Olivier Renault**

préparée au sein du **Laboratoire d'Electronique et des Technologies de l'Information (LETI)** du **CEA Grenoble**
dans l'**École Doctorale Ingénierie – Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production**

Etude de fils semi-conducteurs dopés individuels par techniques locales d'analyse de surface

Thèse soutenue publiquement le **18 Décembre 2013**,
devant le jury composé de :

M. Roland MADAR

LMGP Phelma (Grenoble) - Président

M. Karol HRICOVINI

Université Cergy-Pontoise (Cergy-Pontoise) - Rapporteur

M. Brice GAUTIER

INL, INSA (Lyon) – Rapporteur

Mme Rosine COQ-GERMANICUS

Crismat (Caen) - Examineur

M. Rachid BELKHOUCHE

Synchrotron SOLEIL (Saint-Aubin) - Examineur

M. Luc BIDEUX

Université Blaise Pascal (Aubière) - Examineur

M. Olivier RENAULT

CEA-LETI, MINATEC (Grenoble) – Directeur de thèse

M. Nicolas CHEVALIER

CEA-LETI, MINATEC (Grenoble) – Encadrant de thèse

M. Franck BASSANI

LTM-CNRS (Grenoble) - Invité



*C'est avec la logique que nous prouvons et avec l'intuition que nous
trouvons.*

Henri Poincaré

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de thèse et encadrant Olivier Renault et mon co-encadrant Nicolas Chevalier pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et leur investissement dans ce projet. Je souhaite aussi les remercier pour m'avoir permis de travailler dans un cadre scientifique d'excellence au sein du CEA. Mes remerciements vont aussi à Jean-Claude Royer et Frédéric Laugier pour m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire quand j'ai débuté ce projet.

Je souhaite remercier les membres du jury M. Karol Hricovini, M. Brice Gautier, M. Roland Madar, Mme Rosine Coq-Germanicus, M. Rachid Belkhou et M. Luc Bideux pour leurs commentaires et leurs regards qui ont contribué à cette version finale.

Je me dois de remercier aussi toutes les personnes qui ont contribué à cette thèse :

Olivier Renault qui, en plus de sa direction, m'a appris les tenants et les aboutissants du NanoESCA. Je remercie chaleureusement Alain Faure, patron de l'ultravide, des pompes et des câbles de toutes sortes. Je le remercie pour toutes les fois où nous ne trouvions pas de solution, et où d'un tour de baguette magique (entendre tournevis ou clé à molette) il réglait nos problèmes. Claire Mathieu pour m'avoir permis de résoudre des problèmes plus techniques moins mécaniques et m'enseigner ces astuces de l'XPEEM sur l'instrument NanoESCA.

Les membres de l'équipe champ proche Denis Mariolle, Lukasz Borowik, Nicolas Chevalier pour nos très fructueuses discussions sur les fils et les expériences qu'ils ont réalisées sur des fils qui se montraient réfractaires à cette intrusion de leur intégrité structurale. Eric De Vito, Eugénie Martinez pour leur conseil et support sur l'Auger et pour m'avoir aidé à dompter Multipak. Névine Rochat, Cristophe Licitra pour leur conseil et discussion sur la cathodoluminescence. Jean Paul Barnes, Marc Veillerot et Adeline Grenier pour leur expertise en ToF-SIMS et en sonde atomique et pour la réussite des expériences ToF sur les fils de GaN. Vincent Delaye, Dominique Laffont et Cyril Guedj pour leurs conseils en microscopie. Mes collègues de la préparation, Brigitte Florin, Guillaume Audoit, Jean-Marc Fabbri, Hugo Dansas, Denise Muiyard qui m'ont permis de réaliser des échantillons compatibles avec mes différents types d'analyse. Je remercie Jean-Marc pour toutes les fois où je lui ai fait porter la très saillante blouse de chimie jaune poussin, ainsi qu'Hugo et Guillaume pour leur croix FIB. Sophie Riondet et Marie Andrée Lesbre pour leur gentillesse et leur aide lors des nombreuses démarches que j'ai dû effectuer.

Nos amis outre-rhin d'Omicron-Focus : Konrad Winkler, Burkhard Kroemker, Matthias Escher, Nils Weber, Claus Schneider, Carsten Wiemann pour leur support technique ainsi Marten Patt et Vitaliy Feyer pour leur patience lors de nos éprouvantes campagnes synchrotron.

Ce projet de recherche n'aurait pu avoir lieu sans le support et la collaboration des équipes de synthèse qui m'ont fourni les échantillons: Christine Morin, Simon Perraud, Amit Solanki, Nicolas Paut. Un merci particulier à Franck Bassani, Priyanka Periwal pour les études champ proche sur les nanofils en plus de m'avoir fourni les échantillons, et Pierre Tchoulfian pour nos longues discussions sur les III-V.

Je remercie tous mes amis et collègues thésards, alternants ou stagiaires que j'ai pu côtoyer au cours de ces trois années, Paul pour nos intéressantes discussions sur la photoémission et la physique en générale, Sylvain pour les joyeuses récupérations d'échantillons dans l'Auger ou dans le PEEM, Tanguy, Lin, Pauline, Georg, Raphael, Maxime, Riccardo , Robert, Mathieu, Thibaut ,... pour tous nos sujets de discussion (du plus navrant au plus intéressant) autour d'un café. J'espère vivement que leurs projets se réaliseront.

Enfin, je souhaite remercier mes parents, mon frère, ma famille et tout mon entourage pour leur soutien au cours de ces trois dernières années.

Table des matières

<i>Liste des abréviations</i>	<i>3</i>
<i>Introduction générale</i>	<i>5</i>
<i>Chapitre I Contexte et état de l'art du dopage dans les fils semi-conducteurs.....</i>	<i>7</i>
I.1 Intérêts des structures unidimensionnelles en micro- et nanotechnologies.....	7
I.1.1 Définition et contexte	7
I.1.2 Conséquences sur les propriétés physiques.....	8
I.1.3 Applications des structures filaires.....	11
I.2 Le dopage dans les structures unidimensionnelles	16
I.2.1 Rappels sur le dopage dans les matériaux massifs.....	16
I.2.2 Spécificités du dopage dans les structures unidimensionnelles.....	23
I.3 Caractérisation du dopage dans des fils semi-conducteurs	24
I.3.1 Généralités :.....	24
I.3.2 Méthodes électriques	25
I.3.3 Méthodes physico-chimiques.....	29
I.4 Conclusion :	42
<i>Chapitre II Techniques locales d'analyse pour la caractérisation de fils semi-conducteurs dopés.</i>	<i>43</i>
II.1 XPEEM	43
II.1.1 Spectroscopie de photoélectrons	44
II.1.2 PEEM	51
II.1.3 Description des instruments NanoESCA utilisés	57
II.1.4 Application à l'étude de fils uniques	61
II.2 Microscopie à force atomique et techniques électriques	64
II.2.1 Principes physiques.....	64
II.2.2 Description de l'AFM utilisé.....	71
II.2.3 Application à l'étude de fils uniques	73
II.3 Méthodes microscopiques complémentaires.....	76
II.3.1 Microscopie par nano-sonde Auger.....	76
II.3.2 Spectrométrie de masse d'ions secondaires.....	79
II.4 Conclusion :	81
<i>Chapitre III Méthodes de préparation des échantillons de fils semi-conducteurs</i>	<i>83</i>
III.1 Dispersion sur un substrat.....	83
III.1.1 Sécurité.....	83
III.1.2 Motivation et choix du substrat.....	83
III.1.3 Dispersion des fils sur le substrat.....	85
III.1.4 Préparation de surface avant analyse	91
III.2 Clivage	93
III.2.1 Motivation	93
III.2.2 Méthode utilisée	93
III.2.3 Résultat.....	94
III.3 Préparation par usinage ionique (FIB)	94

III.3.1	Motivation	94
III.3.2	Méthode utilisée	94
III.4	Conclusion :	95
Chapitre IV Etude de microfils de silicium et de nitrure de gallium dopés		97
IV.1	Microfils de silicium	97
IV.1.1	Contexte et problématique	97
IV.1.2	Echantillons étudiés	98
IV.1.3	Tentatives en champ proche (KFM)	101
IV.1.4	Spectromicroscopie XPEEM	103
IV.1.5	Microspectroscopie XPS	109
IV.1.6	Conclusion	110
IV.2	Microfils de nitrure de gallium	111
IV.2.1	Contexte et problématique	111
IV.2.2	Echantillons étudiés	112
IV.2.3	Caractérisations préliminaires des micro-fils de GaN dopés	113
IV.2.4	Etude du travail de sortie local par XPEEM	117
IV.2.5	Etude du fil A-2	123
IV.2.6	Etude du fil B	138
IV.2.7	Discussion	144
IV.3	Conclusion	153
Chapitre V : Etudes sur les nanofils de silicium dopé.		155
V.1	Contexte	155
V.1.1	Application	155
V.1.2	Collaboration	156
V.2	Les nanofils de silicium	157
V.2.1	Description	157
V.2.2	Préparation	160
V.2.3	Caractérisations préliminaires de la jonction p-n	163
V.3	Travail de sortie local	165
V.3.1	XPEEM	165
V.3.2	KFM	169
V.4	Spectromicroscopie	170
V.4.1	Silicium	170
V.4.2	Bande de valence	171
V.4.3	Etude du photovoltage de surface	172
V.5	Discussion	174
V.5.1	Comparaison des mesures de travail de sortie par KFM et XPEEM	174
V.5.2	Estimation de la courbure de bande en surface	175
V.5.3	Ancrage du niveau de Fermi.	176
Conclusion et perspectives		179
Bibliographie		183
Annexes		195
Annexe A : Mesure du Travail de sortie par photoémission		195
Annexe B : Sources de laboratoire et source synchrotron		197
Annexe C : Sécurité nanomatériaux		199

Liste des abréviations

AFM : Microscopie à force atomique
BC : Bande de conduction
BV : Bande de valence
CEA : Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
CPD : Différence de potentiel de contact
CVD : Dépôt par vapeur chimique
EBIC : Electron beam induced current
EFM : Microscopie de force électrostatique
EOT : Epaisseur d'oxyde équivalente
FET : Field Effect Transistor
FIB : Faisceau d'ions localisé
HSA : Analyseur hémisphérique
IDEA : Double analyseur d'énergie hémisphérique pour l'imagerie
IMFP : Libre parcours moyen inélastique
ITO : Oxyde d'indium étain
KFM : Microscopie à force Kelvin
LED : Diode électroluminescente
MBE : Epitaxie par jet moléculaire
MEB : Microscopie électronique à balayage
MOS : Métal oxyde semi-conducteur
MOVPE : Epitaxie en phase vapeur organométallique
NBE : Near band edge
PFNC : Plateforme de nanocaractérisation
QW : Puits quantique
SAM : Microscopie à sonde Auger
SAT : Sonde atomique tomographique
SCM : Microscopie capacitive à balayage
SIMS : Spectrométrie de masse à ionisation secondaire
SPV : photovoltage de surface
SSRM : Microscopie à balayage de résistance d'étalement

STM : Microscopie à effet tunnel

TEM : Microscope électronique en transmission

T-NW-FET : Transistor à effet de champ par effet tunnel à nanofil

ToF-SIMS : Spectroscopie de masse d'ions secondaires à temps de vol

TRMC : Time resolved microwave conductivity

UHV : Ultra haut vide

UV : Ultraviolet

VUV : Vacuum ultraviolet

XPEEM : Spectromicroscopie par émission de photoélectrons X

XPS : spectroscopie de photoélectrons X

ZCE : Zone de charge d'espace

Introduction générale

Au cours des quinze dernières années, l'essor des nanosciences et des nanotechnologies a permis la synthèse, l'étude et l'utilisation pratique de matériaux sous des formes non conventionnelles, au-delà de la géométrie plane caractéristique des traditionnelles couches minces. Aujourd'hui, toutes les formes à l'échelle submicronique sont exploitées, avec une réduction de la dimensionnalité dans une (puits quantiques, graphène, ...), deux (nanofils, nanotubes de carbone,...) voire trois dimensions (boîtes quantiques, nanoparticules, ...). L'une des raisons essentielles de ce succès est l'exaltation des propriétés physiques comme l'émission de lumière quand la dimensionnalité décroît. Pour des tailles plus grandes où le confinement quantique ne joue plus un rôle prédominant, l'attrait des structures de « basse dimensionnalité » tient à l'augmentation de la surface développée par rapport à la géométrie plane ; également, l'obtention de certaines phases, difficile en couches minces, est rendue possible à plus basse dimensionnalité (cas par exemple de l'incorporation d'In dans GaN).

Si les méthodes de synthèse, et les technologies associées à la production de dispositifs performants utilisant des objets nano-structurés ont rapidement progressé, il n'en a pas été de même pour les méthodes de caractérisation. Le domaine des nano-matériaux impose en effet un défi « de taille » pour les techniques d'analyse, celui d'être capable de caractériser des objets *uniques*. Les besoins technologiques, d'un autre côté, imposent d'analyser ces objets dans l'environnement qu'ils ont au sein d'un dispositif. Cette analyse doit être la plus directe et la plus rapide possible, en minimisant les étapes de préparation qui, en plus d'être destructives, sont aussi potentiellement invasives. Certaines méthodes sont, par nature, particulièrement adaptées à ce défi, de par leur résolution spatiale, mais ne fournissent que des informations parcellaires. Sans doute plus que dans tout autre domaine, la caractérisation des nano-matériaux à finalité technologiques impose de croiser les informations accessibles, et requiert de certaines méthodes reconnues pour les informations uniques qu'elles procurent à l'échelle macroscopique, comme la photoémission, un saut vers la résolution spatiale.

Cette thèse se positionne dans ce contexte, autour d'une des problématiques les plus ambitieuses en synthèse, caractérisation, et utilisation d'objets uniques dans un dispositif : le dopage de fils semi-conducteurs. Très bien maîtrisé pour les matériaux massifs, le dopage l'est moins dans le cas de matériaux 2D. De façon plus importante, mesurer un taux de dopage par méthodes électriques sur des structures uniques s'avère très difficile à mettre en œuvre de façon fiable car il faut maîtriser le dépôt et la qualité des contacts sur un objet isolé. Des méthodes physiques indirectes faciles à mettre en œuvre, sans préparation spécifiques d'échantillon, existent (comme la microscopie Raman), mais elles sont souvent restreintes à des gammes de dopage faibles. Également, l'influence des propriétés de surface sur le comportement global du fil est le plus souvent mal appréhendée.

Dans ce travail, nous avons évalué les potentialités, les forces et les faiblesses de deux méthodes complémentaires pour l'étude directe des propriétés de surface de fils semi-conducteurs pouvant permettre d'éclairer sur certains aspects liés au dopage : la photoémission spatialement résolue (XPEEM) et le champ proche électrique (SCM, KFM). La thèse s'est déroulée dans un environnement particulier, celui de la Plate-forme de Nano-caractérisation de MINATEC, au CEA-Grenoble. Sa mission essentielle est d'apporter un support en caractérisation aux chercheurs en charge de développer les nouveaux matériaux, dispositifs et les procédés associés. Ceci nécessite, au-delà des analyses de routine, de pousser les techniques existantes à leurs limites et de les combiner entre elles. Ce cadre de travail apporte des contraintes particulières, à commencer par le fait que les matériaux à étudier sont souvent très loin de systèmes modèles. Ensuite, l'analyste n'en contrôle pas l'élaboration. Enfin, les matériaux peuvent être chargés d'un

historique, issus des différents procédés technologiques mis en œuvre, dont il n'est pas toujours facile d'en appréhender les effets au niveau analytique.

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à deux types de fils semi-conducteurs dopés. D'abord, des fils de silicium, sous deux formes différentes, microfils pour applications dans les cellules solaires et jonctions $p-n$ à nanofils pour des applications de transistor à effet tunnel. Ensuite, des microfils de nitrure de gallium fortement dopés n développés pour des diodes électroluminescentes innovantes.

Dans le Chapitre I, nous dressons un état de l'art des fils semi-conducteurs dopés. A commencer par l'intérêt de ces structures en microélectronique et la conséquence de la réduction de la taille pour les différentes applications visées. Nous exposons ensuite les spécificités du dopage dans les matériaux semi-conducteurs et les différentes techniques de caractérisation existantes suivant les grandeurs mesurées : électriques ou physicochimiques.

Le Chapitre II présente les techniques de caractérisation utilisées au cours de la thèse, en insistant particulièrement sur la spectromicroscopie de photoélectrons par rayons X, au centre de l'étude, et les techniques de champ proche électriques. Nous abordons notamment les contraintes imposées par le caractère tridimensionnel des objets à analyser. Le principe d'autres méthodes utilisées de près ou de loin dans ce travail (nano-sonde Auger et spectrométrie de masse d'ions secondaire) est également abordé.

Les méthodes de préparation des échantillons de fils semi-conducteurs de silicium et de GaN pour les analyses en champ proche et en XPEEM sont exposées dans le Chapitre III. Nous abordons les motivations liées aux choix des substrats, ainsi que les différents moyens de dispersion des fils. La préparation des surfaces pré-analyse est développée en se concentrant sur les aspects de contamination carbonée et d'oxydation. Enfin des méthodes de préparation annexes, clivage et usinage F.I.B., sont détaillées.

Le Chapitre IV présente les résultats de l'étude des microfils Si et GaN. Les microfils de silicium ont servi à l'établissement de la faisabilité de telle mesure sur des structures filaires. Les microfils de GaN sont étudiés en XPEEM et SCM. La conjugaison de l'XPEEM par l'étude du travail de sortie et des niveaux de cœur, de la SCM et des études complémentaires Auger et ToF-SIMS permettent d'observer les gradients de dopage axiaux déterminés par la croissance, mais surtout radiaux dont l'existence restait à démontrer.

Enfin, dans le Chapitre V nous exposons les résultats concernant les nanofils de silicium à jonctions $p-n$. Par l'utilisation conjointe de l'XPEEM et de mesure KFM/SCM, nous avons étudié les propriétés électriques de surface de fils dopés. Nous mettons en avant les distributions axiales de dopage et la correspondance entre les différentes mesures : niveaux de cœur du silicium, travail de sortie, signal SCM et différence de potentiel.

Chapitre I Contexte et état de l'art du dopage dans les fils semi-conducteurs.

I.1 Intérêts des structures unidimensionnelles en micro- et nanotechnologies.

I.1.1 Définition et contexte

Avec le développement des procédés de synthèse, les limites qui étaient imposées aux formes des objets que l'on pouvait synthétiser ont peu à peu été repoussées. Désormais la croissance de nanostructures est devenue courante. Au cours de cette thèse nous nous intéressons à des structures linéaires quasi-unidimensionnelles. Ces structures filaires possèdent un facteur de forme (rapport longueur sur diamètre) important.

Les structures unidimensionnelles sont définies par une structure linéaire présentant un confinement 1D lorsque le rayon de cette structure est inférieur au rayon de Bohr (Si : 49 Å, GaN : 32,9 Å[1]). De nouvelles propriétés apparaissent alors telles que le transport balistique, le blocage de coulomb ou la quantification de la conductance. Ces structures unidimensionnelles possèdent des rapports du nombre d'atomes de surface sur atomes de volume plus importants que les structures massives. Cela induit par conséquent une augmentation de l'influence de la surface sur les propriétés de l'objet.

Dans le cas d'un nanofil de silicium d'une longueur de l'ordre de 10 µm et d'un rayon de 100 nm (dimension équivalente des nanofils étudiés dans cette thèse) ce ratio $at_{surface}/at_{volume}$ atteint 0,022 contre 0,011 pour une couche mince, de 10*10µm sur 100nm d'épaisseur. Ceci traduit la prédominance d'effets de surface à mesure que l'on réduit la taille. La structure ultime est la chaîne d'atome quasiment impossible à produire expérimentalement, la plus longue chaîne obtenue de quelques atomes est assez instable[2].

Les nanofils de silicium quant à eux, ne sont pas considérés comme des structures unidimensionnelles mais comme quasi-unidimensionnelles en raison de leur diamètre. Les propriétés de telles structures ne sont pas gouvernées par le confinement quantique 1D mais l'influence de la surface des fils sur leur comportement leur confère ce statut de quasi-1D.

Les fils de dimension micrométriques, possédant des diamètres supérieurs à quelques centaines de nanomètres, sortent du cadre de structures quasi 1D, leurs propriétés optiques et électroniques sont proches des propriétés du matériau massif et le gain de l'utilisation de telles structures reposent principalement sur leur géométrie.

I.1.2 Conséquences sur les propriétés physiques

I.1.2.1 Propriétés structurales :

La première conséquence de la réduction d'échelle est l'augmentation du rapport surface/volume comme nous venons de le dire. Pour une même empreinte surfacique, la surface développée d'un substrat présentant un réseau de nanofils sera plus importante, permettant d'augmenter le rendement pour un même encombrement planaire (Figure I-1).

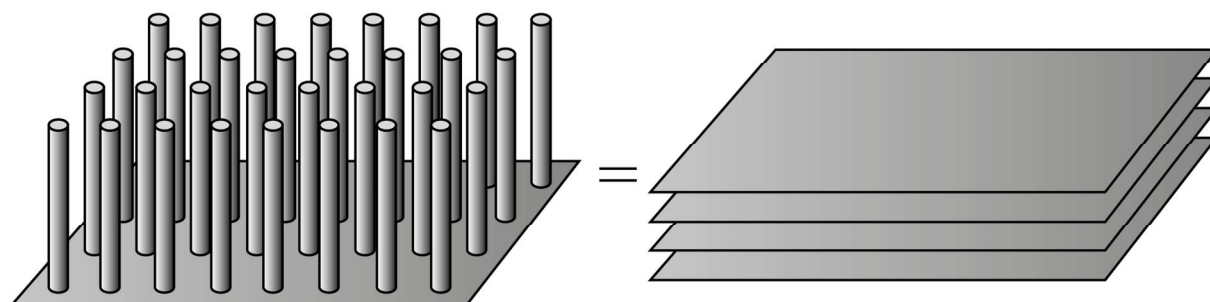


Figure I-1 : Substrat recouvert de structures filaires verticales et son équivalent en surface développée provenant uniquement des parois verticales des fils.

La structure cristalline d'un fil peut aussi se révéler différente du matériau massif. Dans le cas des nanofils de silicium crus sur substrat de silicium, cela ne s'applique pas. Cependant dans le cas de fils III-V d'InAs/InP par exemple, la structure cristalline des fils est hexagonale alors que le matériau massif possède une structure cubique [3]. De la même manière les surfaces d'un fil de nitrure de Gallium hexagonal seront toutes orientées **m** apolaire, quand le matériau massif possèdera généralement des surfaces polaires orientées **c** ([0001]) modifiant par conséquent la composition de surface et donc la réactivité de surface du matériau (cf. Figure I-2)). Enfin au sein de structures filaires, un désaccord de paramètre de maille avec le substrat apparaît mais uniquement, sur les premières couches atomiques, le corps du fil possède alors une structure relaxée sur le reste de sa hauteur [4]. Cette relaxation est améliorée par rapport à un dispositif couche mince où ce désaccord de paramètre de maille peut induire la présence de fissures sur l'intégralité de la surface du matériau.

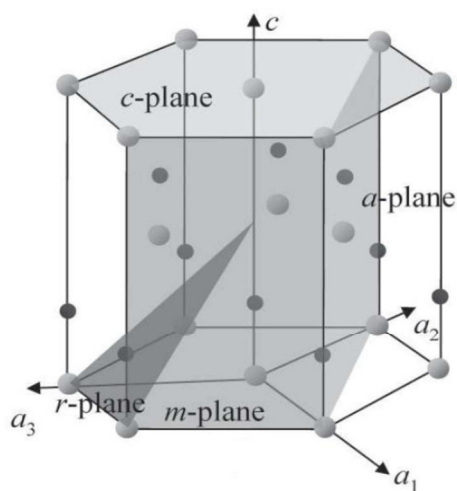


Figure I-2 : Plans du nitrure de gallium en structure wurtzite.[5] La croissance de nanofil de GaN se fait généralement suivant l'axe *c*, exposant les faces *m*.

I.1.2.2 Propriétés électriques

D'un point de vue des caractéristiques électriques, l'unidimensionnalité de ces structures n'apporte pas de gains particuliers [6] par rapport à une structure 2D. La conductivité électronique d'un nanofil de silicium est équivalente voire inférieure (de 10% à 90%) à celle du matériau massif en fonction du diamètre des fils [7] et des taux de dopages. Cette perte de conductivité serait liée à la diffusion des porteurs de charges en surface [8]. Phénomène accompagné en plus d'une chute de mobilité des porteurs, comme cela a pu être observé par Sanford *et al.* [9], ou Wang *et al.* [10].

Au cours de sa thèse Amit Solanki [11] a mis en lumière cette dépendance de la résistivité en fonction du diamètre sur des nanofils de silicium dopés au phosphore. Au-dessus d'une centaine de nanomètres cette résistivité est relativement stable alors qu'elle augmente rapidement en dessous de ce diamètre (cf. Figure I-3).

Comme nous l'avons dit à mesure que l'on réduit le diamètre du fil, le rapport atomes de surface sur atomes de volume augmente. L'importance des phénomènes de surface augmente alors rapidement, les porteurs de charges étant plus sensibles à la diffusion liée à la rugosité de surface, ainsi qu'à la présence de charges [12, 13].

L'influence de la diffusion de surface sur la mobilité des porteurs, tenue pour responsable de cette hausse de résistivité, s'observe cependant uniquement pour des fils de faibles diamètres (inférieurs à 4 nm) [14]. La direction cristallographique influence aussi la mobilité des porteurs de charges mais là encore pour des diamètres très faibles (inférieurs à 6 nm).

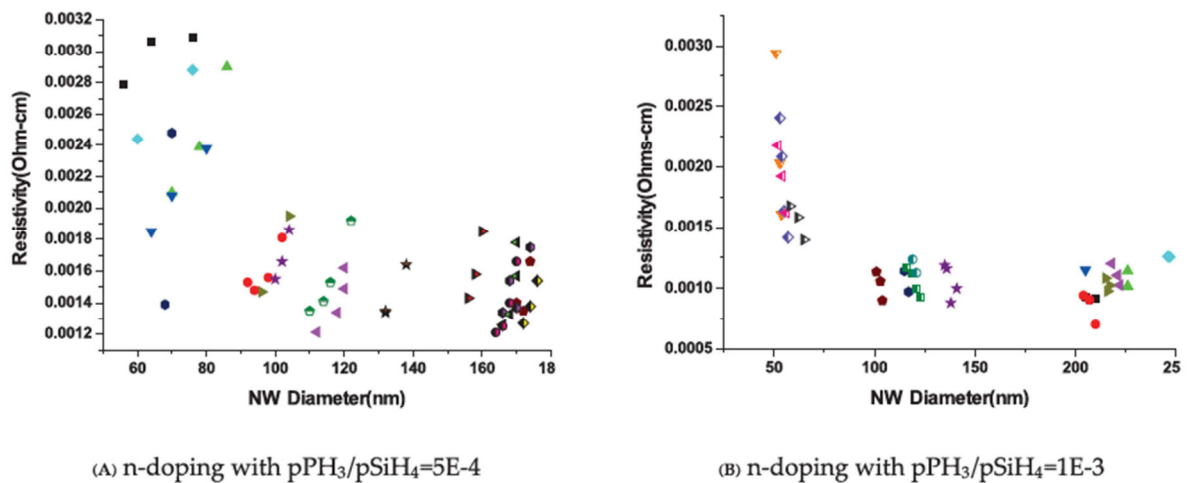


Figure I-3 : Résistivité apparente des nanofils de silicium de type p dopés au phosphore en fonction de leur diamètre [11].

Il est cependant difficile de comparer les mobilités de matériaux massifs et de nanofils, car l'ionisation des dopants est liée au diamètre des fils. L'écrantage du potentiel électrostatique de l'impureté par les porteurs de charge diminue à mesure que le volume de matériau (diamètre du fil) entourant l'impureté diminue. Ceci conduit à une hausse de l'énergie d'ionisation [15] pouvant avoir une influence non négligeable sur la mobilité mesurée.

En raison de ces considérations d'influence de surface, le nanofil doit être comparé au matériau massif possédant la même quantité de dopants ionisés et non pas la même valeur nominale de concentration en dopant. Dans le cas de fils de nitrure de gallium, il a pu être observé un gain de mobilité (facteur 2) par rapport au matériau massif présentant le même nombre de porteurs de charges [16]. L'incorporation de dopants dans des structures filaires semble plus aisée que dans le

matériau massif[17]. Une incorporation de dopant plus élevée, permet un gain en conductivité, et l'amélioration de l'injection de courant, en supposant une ionisation totale des impuretés et une dose inférieure à la limite de solubilité.

I.1.2.3 Propriétés optiques

Les propriétés optiques peuvent être modulées au sein de structures filaires. Il est possible par exemple, en dopant le matériau, de générer des bandes de luminescence [18] absentes dans le matériau non dopé et d'observer des différences de comportement sur les bandes déjà présentes par rapport au matériau massif.

La modification du diamètre d'un nanofil affecte son comportement optique, différentes résonances se forment au sein du fil, créant des interférences dépendantes de la polarisation et de l'angle d'incidence des photons [19]. Les premiers résultats sur l'absorption lumineuse, observés par Cao *et al.* [20] sur des nanofils de germanium se sont révélés comparable à des absorptions cohérentes/incohérentes sur des couches minces. Le photo-courant observé est alors attribué à la présence d'interférences Fabry Perrot fonction du diamètre du fil.

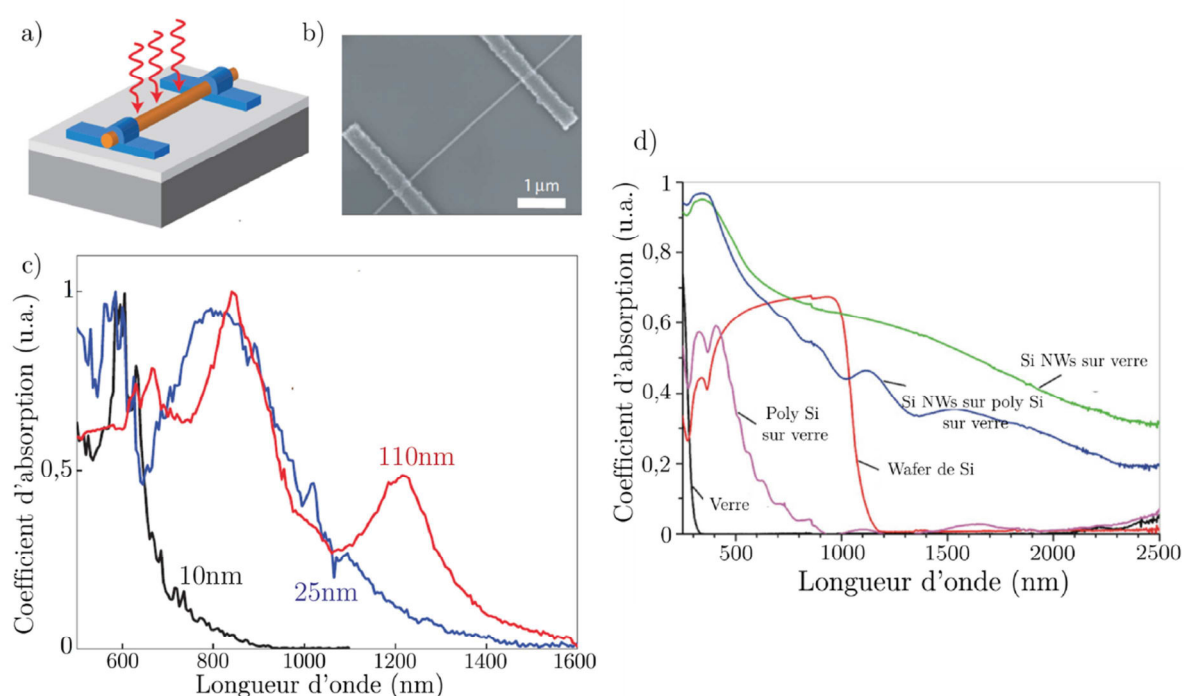


Figure I-4 : Mesure d'absorption lumineuse sur des nanofils de germanium individuels [20]. a) illustration schématisée du dispositif de mesure de photocourant, b) image MEB d'un nanofil de 25 nm de diamètre c) Spectres normalisés d'absorption de lumière non polarisée pour trois fils de diamètre croissant 10 nm (noir) 25 nm (bleu) et 110 nm (rouge), d) Absorption optique d'un réseau de nanofils de silicium[21] sur différents substrat verre et silicium polycristallin sur verre et ces même substrat sans fils.

Les résultats obtenus sur des nanofils de germanium sont représentés Figure I-4c). Plusieurs pics sont observables sur les spectres d'absorption expliqués par les auteurs par des résonances provenant de couplages lumineux attribués à des modes de résonance de fuite. Par la suite leur résultats sur des nanofils de silicium se sont révélés en cohérence avec un comportement suivant la solution de Mie[22], démontré de la même manière par Solanki *et al.* [23].

Il est aussi intéressant de se pencher sur l'absorption de lumière au sein d'un réseau dense de nanofils, proche de la configuration finale de dispositifs photovoltaïques par exemple. La Figure I-4 d) montre les différences d'absorption lumineuse entre des plaques de nanofils de silicium sur du verre ou du silicium et des plaques de silicium ou de couche mince de silicium sur du verre.

Un hausse sensible de l'absorption est observée principalement en infrarouge et dans l'UV proche[21]. Ce comportement est expliqué par la diffusion et le piégeage des photons. La présence d'une forte densité d'états de surface intervient aussi dans cette absorption [24].

En termes d'extraction lumineuse la morphologie des fils peut conditionner les propriétés d'émission comme l'ont montré Zhou *et al.* [25]. En modifiant le type de catalyseur lors de la croissance de fil, ils ont ainsi observé une différence entre les spectres de photoluminescence permettant de moduler la longueur d'onde de la lumière émise. Ils concluent sur le fait que la capacité à produire des hétérostructures à base de GaN non polaire permettrait une extraction lumineuse améliorée et un rendement quantique interne amélioré [26].

Enfin ces structures possèdent des anisotropies d'émission dictées par leurs structures cristallographiques. Cette anisotropie prédite par Sercel *et al.* [27], a été observée par Qi *et al.* sur des nanofils de silicium [28]. Dans leur étude, ils attribuent ce comportement à la structure cœur coquille liée à la couche d'oxyde en surface du fil. Néanmoins elle a été observée dans différents types de fil. Cette anisotropie de polarisation peut par ailleurs être dépendante à la taille comme l'ont montré Chen *et al.* sur des fils III-V de GaAs [29]. Pour des nanofils de diamètres relativement faibles (30-90nm) les effets de confinement optique dominent les propriétés de polarisation linéaire des fils. Phénomène observé de la même manière par Giblin *et al.* [19] sur des nanofils II-VI (CdSe). Lorsque le diamètre du fil devient comparable à la longueur d'onde de la lumière au sein du fil, la modification de la longueur d'onde modifie l'anisotropie de polarisation. Au-delà de 25 nm de diamètre les propriétés optiques du fil redeviennent similaires à celle du matériau massif.

Enfin par leur géométrie les nanofils présentent une forte absorption lumineuse [30, 31] grâce aux courtes distances de collecte que les porteurs de charges ont à parcourir [32], empêchant ainsi les recombinaisons (c.f. Figure I-10). Là encore cette propriété peut être modulée grâce aux paramètres de taille, de géométrie et d'orientation [20, 23]. En deçà d'un certain diamètre, il sera d'ailleurs possible de moduler la largeur du gap [33], entre 1.1 eV et 1.4 eV pour le silicium [30] par modification du diamètre permettant ainsi de sélectionner les longueurs d'onde préférentiellement émises/absorbées.

Il faut retenir qu'un ajustement des différentes caractéristiques du matériau est possible grâce à des modifications de diamètre et de dopage. Cependant ces caractéristiques électroniques et optiques sont détériorées par la présence de défauts (structurels ou impuretés), il faut donc être en mesure d'étudier ces propriétés précisément pour intervenir sur les processus de croissance et limiter ces défauts.

I.1.3 Applications des structures filaires

Dans ce paragraphe nous traitons principalement des trois domaines d'applications adressés par les fils de cette étude à savoir, la microélectronique, l'éclairage à l'état solide et le photovoltaïque. Stockage d'énergie[34], électronique de spin [35], thermoélectricité[36], ou biocapteurs [37] sont autant d'autres domaines où ces fils pourraient trouver des applications.

I.1.3.1 Micro-électronique

La poursuite de la loi de Moore (More Moore) devrait passer par l'utilisation de silicium au sein de transistors possédant des dimensions latérales inférieures à la dizaine de nanomètres. Cependant l'apparition d'effets indésirables (courant de fuite, effet canal court) à ces dimensions empêche le contrôle du dispositif. La principale solution à l'heure actuelle repose sur l'utilisation de matériau à forte permittivité « high-k ». Ces matériaux ont l'avantage d'être équivalents à l'oxyde de silicium pour des épaisseurs moindres, on parle alors d'épaisseur d'oxyde équivalente

(EOT). Cette alternative possède l'avantage de rester dans la continuité, et de poursuivre sur des architectures éprouvées depuis des décennies. Une voie alternative à la réduction des dispositifs consiste à remplacer la technologie planaire, conditionnée par les phases de lithographie, par l'utilisation de briques élémentaires nanométriques contrôlées en dopage et en dimension.

Les nanofils de silicium semblent être de bons candidats, possédant des caractéristiques physiques proches du silicium planaire, ils ont l'avantage de ne pas demander de rupture technologique en termes de matériaux. En plus d'une taille réduite, dans un transistor, les nanofils de silicium procurent une surface d'interaction plus importante avec la grille qui les recouvre à la manière des technologies finFET, améliorant ainsi la capacité¹. Dans le cas où la grille entoure entièrement le fil on parlera de technologie Gate All-Around (Figure I-5 b)), ce type d'architecture peut être horizontale ou préférentiellement verticale [38]. Ce genre de grille permet un meilleur contrôle capacitif du canal de conduction et permet d'augmenter la densité de courant par unité de surface par rapport à la technologie planaire [39].

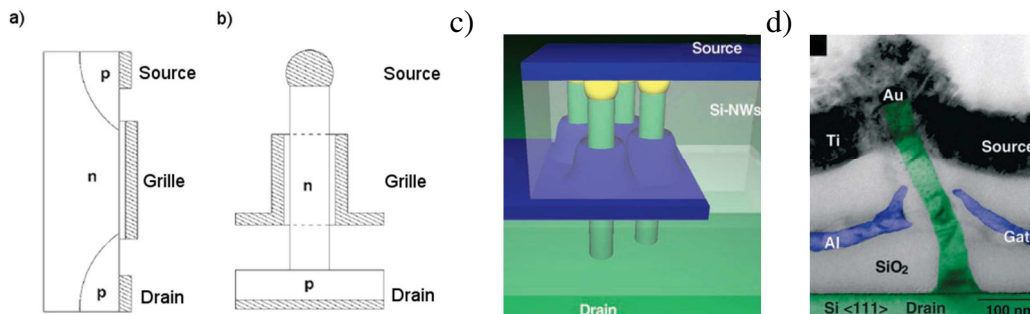


Figure I-5 : a) Schéma conventionnel d'un MOSFET à canal n, b) transistor à effet de champ à nanofil vertical à grille enrobante c) vue 3D de ce transistor, d) image TEM colorisée d'un FET vertical à nanofil de silicium (vert silicium, bleu aluminium) [40]

A la manière des transistors à grille enrobante, les technologies de transistor à effet tunnel (T-NW-FET) sont aussi envisagées [41-43], les premiers résultats prédisent des gains de courant pour des fils de diamètres inférieurs à 10 nm. Appenzel *et al.* ont montré de bonnes performances (similaire à des transistors à nanofils classiques) à l'état ON pour des T-NW-FET [42]. La pente sous le seuil d'un tel dispositif (Figure I-6) atteint par ailleurs 60mV/dec (généralement comprise entre 70-100 mV [44]), permettant une commutation rapide.

La diminution des résistances parasites par l'augmentation du dopage dans la zone p, l'élimination des résistances aux contacts et la réduction du diamètre du fil sont les axes à développer permettant l'obtention de courant sensiblement plus important.

¹ Capacité d'un condensateur plan : $C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{d}$, où S est la surface d'une armature du condensateur, ϵ_r la permittivité du diélectrique d'épaisseur d séparant les armatures.

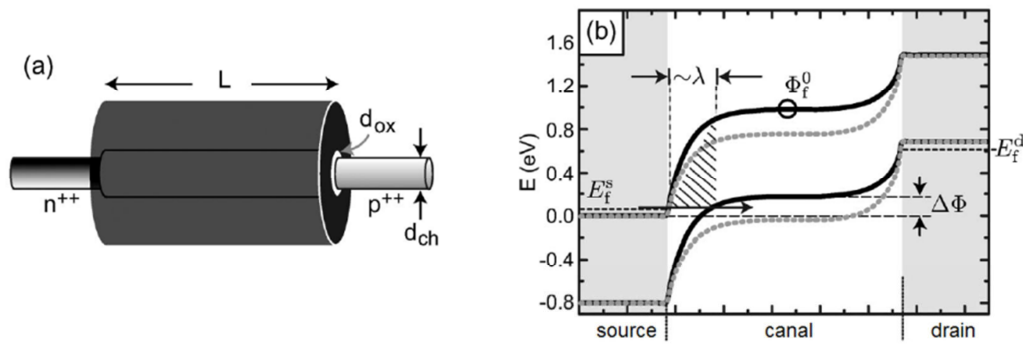


Figure I-6 : a) Transistor à effet tunnel à base de nanofils. b) Profils des bandes de conduction et de valence à l'état ON (ligne noire) et OFF (ligne pointillée grise) [42]

L'utilisation de nanofils amène cependant de nouvelles problématiques. L'une d'entre elles repose sur la création des contacts lors de la fabrication de transistors à nanofil, effectués par des processus de lithographie conventionnelles [45]. Pour s'affranchir des contraintes liées aux contacts, l'équipe de Wu *et al.* [45] a eu l'idée de modifier directement le nanofil de silicium en alliage nickel silicium, les parties du fil en NiSi faisant ainsi office de contacts. Par ailleurs, les performances des fils sont affectées par la qualité de ces contacts [46] (résistance), ces performances peuvent être néanmoins améliorées par recuit thermiques [47].

En dehors de leur seule utilité en tant que transistor, ces fils peuvent servir d'interconnexions entre différents transistors. Ou encore, dans l'optique du « More than Moore » consistant à ne pas se limiter à la réduction des dispositifs mais à ajouter de nouvelles fonctionnalités non digitales, les nanofils ont pu être utilisés à des fins médicales par la réalisation de biocapteurs [37, 48, 49].

L'importance de la connaissance du dopage des nanofils de silicium est identique à celle du matériau massif dans la microélectronique. Ce dopage conditionne directement les propriétés électriques des matériaux ainsi que la qualité des contacts réalisés. Enfin la position des dopants dans des nanofils 1D peut considérablement conditionner la qualité d'un transistor à nanofil comme l'ont souligné Georgiev *et al.* [50], et Sellier *et al.* [51].

I.1.3.2 Eclairage à l'état solide

La structure de bande interdite directe dans les matériaux III-V est mise à profit pour la réalisation de dispositifs optiques (GaN, alliages InP, Al, P) ce qui autorise un spectre d'applications du visible aux UV en émission et en détection. Le GaN est le seul parmi ces matériaux à prétendre à des applications opto-électroniques à courtes longueurs d'onde.

Avec l'interdiction progressive des ampoules à incandescence, la nécessité de trouver des alternatives pour s'éclairer a augmenté. La recherche sur les diodes électroluminescentes (LED) a explosé pour répondre aux impératifs écologiques et financiers. Les ampoules à incandescence qui dissipent 95% de l'énergie consommée en infrarouge (83%) et chaleur (12%), ne transforment que 5% de l'électricité qu'elles consomment en lumière (soit un rendement de 12 lm/W pour une ampoule de 100 W). En 2005, 19% de la consommation énergétique mondiale était consacrée à l'éclairage (3,418 TWh).

Pour diminuer la consommation des LEDs le rendement lumineux doit être amélioré. Un défaut majeur des LEDs planaires tient dans la difficulté d'extraire les photons émis du matériau. Une optique visant à résoudre ce problème consiste à augmenter la rugosité du matériau [52, 53](cf. Figure I-7). Le dernier axe à explorer en technologie planaire vise à améliorer le rendement quantique interne, cette voie semble néanmoins difficile à améliorer du fait de rendements déjà très élevés à l'heure actuelle [54, 55].

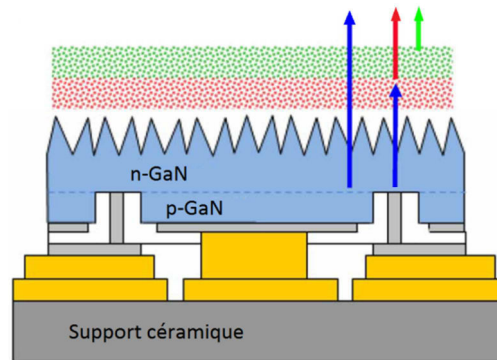


Figure I-7 : Technologie LED planaire à rugosité de surface améliorée (Philips Lumileds thin-film/flip-chip (TFFC) Luxeon Rebel lamp [56]).

Les nanofils de GaN abordent une alternative à la technologie planaire, celle du changement d'architecture (Figure I-8). Le GaN représente un matériau idéal dû à son gap direct, la forte mobilité de ses électrons et de la modulation aisée de son gap par insertion d'indium ou d'aluminium (Figure I-9). Cette modulation de gap permet de sélectionner la longueur d'onde des photons que l'on souhaite émettre, permettant ainsi de générer des LED bleues, vertes ou rouges sans besoin de filtres comme le nécessitent les technologies actuelles (Figure I-7).

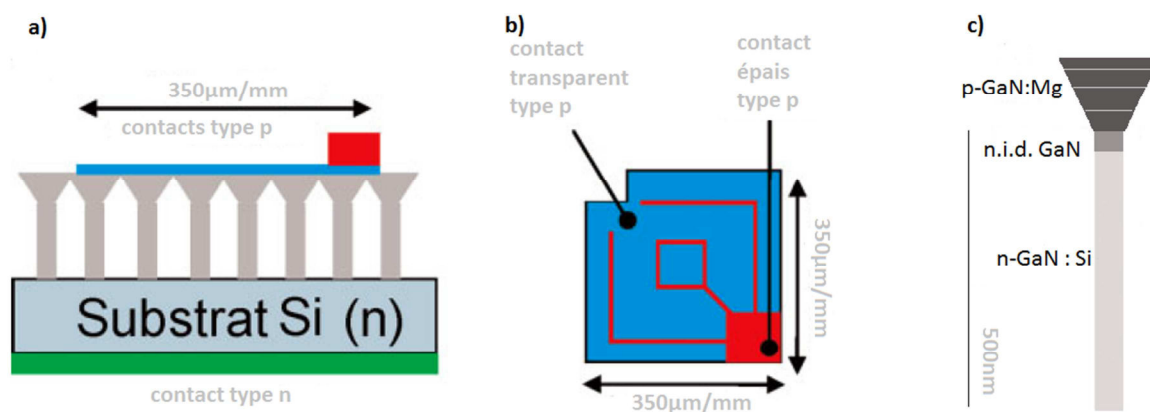


Figure I-8 : Technologie LED à base de nanofils développée par Bavencore et al. [57] a) vue latérale du dispositif, b) vue du dessus, c) description des fils employés le GaN est dopé silicium à la base et magnésium au sommet, il existe néanmoins une zone de dopage non intentionnel (n.i.d.).

En parallèle des études sur le GaN, l'oxyde de zinc est très étudié en raison, de sa bande interdite assez large 3,3 eV d'une conductivité élevée et une bonne stabilité à température ambiante ainsi que sa modulation de gap par dopage aluminium. L'obtention de ZnO de type p est néanmoins difficile et la réalisation de jonctions p-n de qualité [58] se révèle compliquée.

L'architecture 3D semble une voie prometteuse pour la réalisation de nouvelles technologies abordables et peu consommatrices en énergie. Les efforts dévolus à la recherche de telles LEDs sont encore marginaux par rapport aux technologies conventionnelles, mais ces dix dernières années le nombre de publications sur le sujet ne cesse de croître.

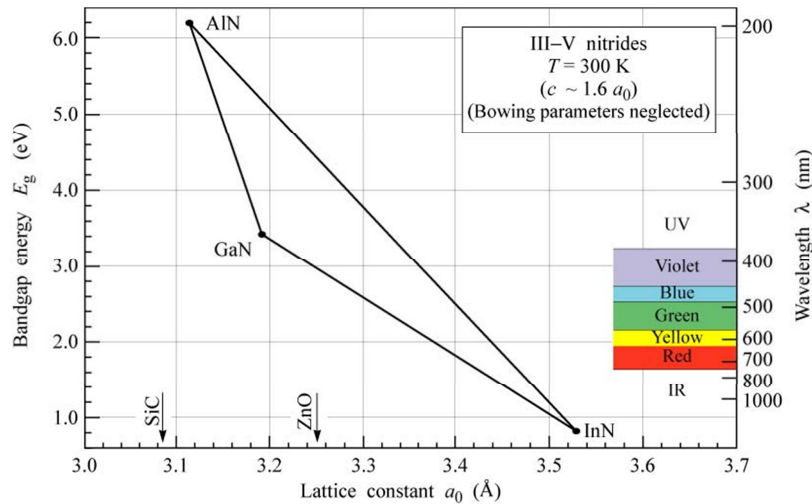


Figure I-9 : Largeur de la bande interdite du GaN de l'AlN et de l'InN et leurs paramètres de maille.

Comme nous le disions le principal intérêt des fils provient de leur fort facteur d'aspect. Par conséquent pour deux LEDs de mêmes dimensions, l'architecture 3D développera une surface d'interaction plus importante ainsi qu'un avantage potentiel en termes d'extraction de photon [26, 53, 59] conduisant à une luminosité accrue par unité de surface. En terme de réduction de coût, il a d'ailleurs récemment été prouvé la faisabilité de faire croître des nanofils de GaN sur substrat de silicium [60]. Des verrous technologiques restent encore à lever, parmi eux, la dispersion en diamètre des fils et le contrôle de la densité de fils par unité de surface ne sont pas encore maîtrisés. S'ajoute à cela une certaine méconnaissance des propriétés électriques des fils contrairement à celles des technologies pleines plaques.

Enfin, en parallèle de la technologie LED, les nanofils peuvent être utilisés pour la production de diodes laser [61-64]. Ce phénomène fut observé pour la première fois en 2001 par Yang et al. [63] sur des nanofils de ZnSe et InGaN. Les dimensions des nanofils en font des cavités résonantes naturelles amplifiées par leur fort indice de réfraction et leur surface atomique lisse. Par MBE il est d'ailleurs possible de générer des cavités axiales en modifiant le matériau épitaxié sur de très faibles épaisseurs (III-V) [62] permettant de moduler les longueurs d'ondes d'émission en fonction de l'épaisseur des cavités.

I.1.3.3 Photovoltaïque

A cause de l'augmentation de la population et de l'élévation du niveau de vie moyen les besoins en électricité ne cessent d'augmenter. La majorité de la production d'électricité mondiale est générée par le biais de ressources vouées à disparaître que sont les énergies fossiles (gaz, pétrole, charbon) et le nucléaire. Les énergies renouvelables doivent donc à terme remplacer ces sources d'énergie. Le vent, les marées, la biomasse et enfin le soleil sont ces quatre sources inépuisables. Le soleil est évidemment le plus grand réservoir d'énergie disponible. La production d'énergie par le biais du rayonnement solaire concerne le photovoltaïque.

Les problématiques des technologies du photovoltaïque sont similaires aux problématiques des LEDs, le rendement et le prix sont les freins à l'expansion de ce marché. Une architecture possédant une surface d'interaction augmentée devrait permettre d'offrir un rendement surfacique supérieur. Le silicium massif se révèle peu attractif pour ces applications en partie à cause du prix relativement élevé de cette technologie (taux de bris des plaques monocristallines de 5 à 10%), mais aussi à cause de son gap optique indirect de 1.12 eV et d'un faible coefficient d'absorption[30]. A l'inverse les nanofils possèdent un fort taux de collecte lumineuse, et une modulation aisée de leur gap. Il est d'ailleurs assez aisé de générer des jonctions axiales ou radiales

[65-67]. De plus, les nanofils ont démontré un faible taux de réflectance [65, 68] (inférieur à 10% dans le visible) ainsi qu'une forte absorption optique (>90% à 500 nm).

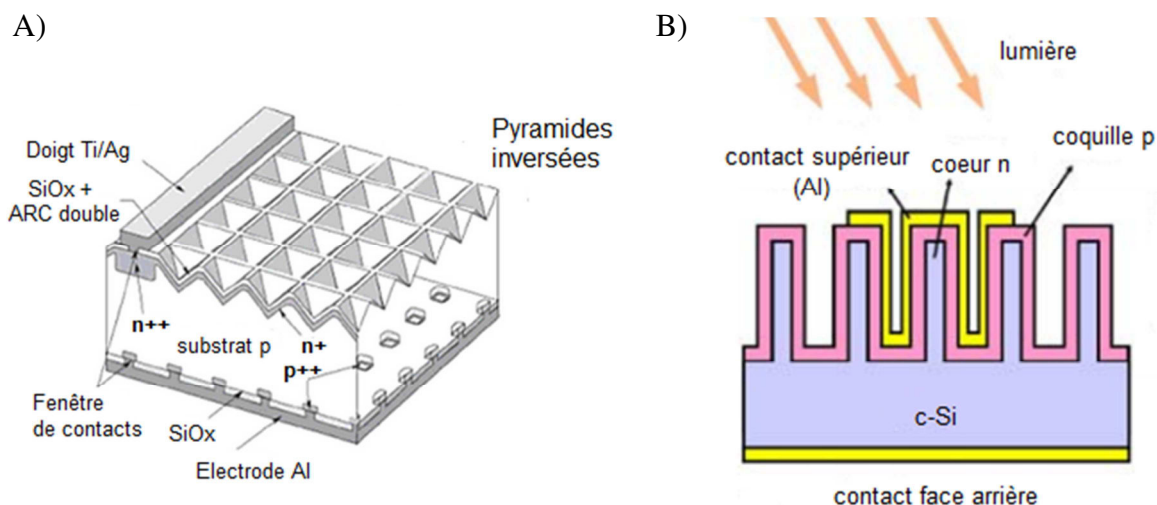


Figure I-10 : A) Technologie silicium d'une cellule photovoltaïque PERL récente (PERL : passivated emitter and rear locally diffused, ARC : couche antireflet) [69], B) configuration envisagée pour une technologie à base de fils de silicium [70].

La technologie prévue par les équipes du CEA/Liten repose sur l'utilisation de microfils de silicium comme présenté Figure I-10. Ici encore la surface développée d'une cellule photovoltaïque est bien supérieure à la surface d'une cellule conventionnelle plane [71].

I.2 Le dopage dans les structures unidimensionnelles.

On cherchera dans cette partie à dégager les grandeurs liées au dopage susceptible d'être mesurées directement (absence de contacts) dans une approche alternative aux méthodes électriques.

I.2.1 Rappels sur le dopage dans les matériaux massifs.

Dans ce chapitre nous allons considérer les deux cas de semi-conducteurs dopés extrinsèques. D'abord les semi-conducteurs dopés non dégénérés qui correspondent à la grande majorité des dispositifs et dans un deuxième temps, nous parlerons des semi-conducteurs dopés dégénérés.

I.2.1.1 Semi-conducteurs non dégénérés extrinsèques à température ambiante :

I.2.1.1.1 Définition

Un semi-conducteur non dégénéré est un matériau dont le niveau de Fermi est situé au sein de la bande interdite, suffisamment loin des bandes de valence et de conduction. Le nombre de porteurs de charges dans un semi-conducteur non dégénéré est faible (10^{15} - 10^{19} .cm⁻³), ce qui conduit à une probabilité d'occupation des bandes de valence et de conduction petite devant 1. La fonction de distribution joue un rôle important dans la description du transport dans les composants semi-conducteurs. A l'équilibre thermodynamique la fonction de distribution des électrons et des trous est la fonction de Fermi Dirac.

$$f_F(E) = \left[1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) \right]^{-1} \quad (I.1)$$

L'approximation la plus souvent employée de cette fonction est l'approximation de Maxwell-Boltzmann en supposant $E - E_F \gg 1$, soit dans le cas de semiconducteurs peu dopés.

$$f_F(E) \approx e^{-\frac{E - E_F}{k_B T}} \quad (I.2)$$

I.2.1.1.1 Dopage :

Le dopage est défini comme l'addition délibérée d'impuretés dans un semi-conducteur. Cette insertion d'impuretés permet de modifier le nombre et la nature de porteurs libres dans la matrice suivant la valence de l'impureté par rapport à celle de l'atome qu'il substitue. Il devient alors possible de choisir le type de conduction du matériau ; type n : électrons, type p : trous. Les matériaux des colonnes V, VI, VII produisent des semi-conducteurs de type n quand ils sont insérés dans une matrice IV (Si par exemple). A l'inverse les éléments de la colonne II, III sont des donneurs de trous et engendreront des semi-conducteurs de type p s'ils sont utilisés en tant qu'impuretés. Les taux de dopages utilisés pour les semi-conducteurs non dégénérés sont très inférieurs au pourcent (dans Si : $1\% = 5.10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$; dans GaN $1\% = 9.10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$).

Les éléments de la colonne IV sont souvent des amphotères pour les matériaux III-V, ou II-VI ils peuvent ainsi substituer à la fois les atomes III ou V. La compétition entre les énergies de formation des différentes substitutions informe dans ce cas sur le type de dopage obtenu. Dans le cas du nitrure de gallium, le silicium devrait se comporter comme un dopant n car l'énergie de formation de Si_{Ga} ($\text{Si}_{\text{Ga}} = 0,9 \text{ eV}$: substitution du gallium par le silicium) est inférieure à celle de Si_{N} ($\text{Si}_{\text{N}} = 3,0 \text{ eV}$ substitution de l'azote par le silicium), le silicium substituera donc le gallium dans la maille cristalline au dépend de l'azote [72].

I.2.1.1.2 Activation :

Lors du dopage d'un matériau, les impuretés incluses peuvent ne pas contribuer au comportement électrique du matériau. Un atome dopant se retrouvant dans un site interstitiel (ou sous forme de cluster) n'apporte pas d'électron ou de trou supplémentaire. Pour activer les dopants, un recuit thermique du semi-conducteur est nécessaire, généralement à haute température (1200°C) sur une durée très courte ($< 1\text{s}$) pour éviter la diffusion des atomes. Cette activation est rendue possible grâce à la génération de lacunes lors du chauffage, permettant aux espèces dopantes de se déplacer plus aisément dans le semi-conducteur. Une fois en site interstitiel les dopants participent au comportement électrique par l'apport de porteurs de charge libres (trous dans un dopage de type p, électrons dans un dopage de type n). Nous verrons que cette notion d'activation est importante lors de la mesure du niveau de dopage d'un matériau, certaines mesures étant sensibles au niveau de dopage indépendamment de l'activation des dopants (techniques ioniques) quand d'autres ignorent les dopants non-activés.

I.2.1.1.3 Structure de bande idéale :

- Définition : Condition de bandes plates

Considérons un semi-conducteur dopé extrinsèque non dégénéré. En l'absence de tout état de surface impliquant un excès de charges en surface, le semi-conducteur possède une structure électronique générale représentée dans le diagramme de bandes ci-dessous. Nous parlons de conditions de bandes plates, les différents niveaux sont alors constants au sein du matériau que ce soit latéralement ou en profondeur.

Dans le cas du silicium la largeur de la bande interdite séparant les bandes de conduction et de valence est de 1,12 eV , et est de 3,4 eV pour le GaN à 300 K. L'affinité électronique définissant l'énergie entre le niveau du vide E_{vac} et le bas de la bande de conduction est respectivement de 4,05 eV pour le silicium et de 3,1 eV pour le GaN.

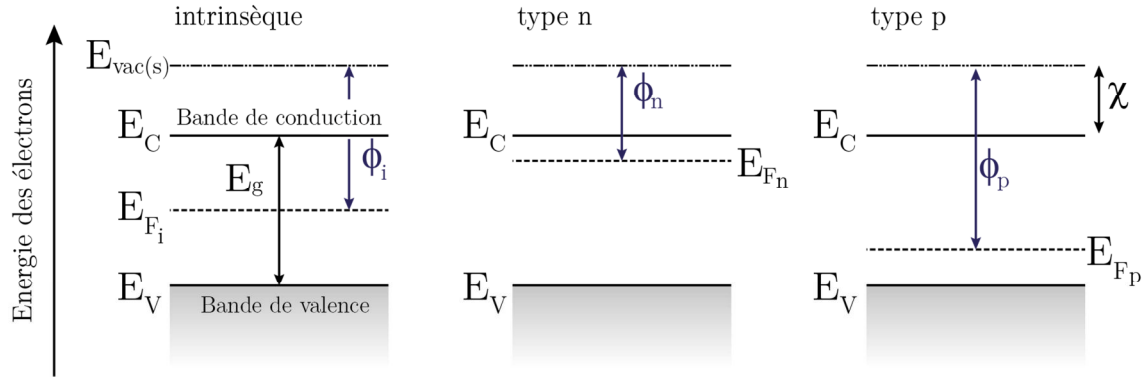


Figure I-11 : Structure de bande idéale d'un semi-conducteur non dégénéré, a) intrinsèque b) dopé n c) dopé p.

- Niveau de Fermi

Le niveau de Fermi est défini comme l'énergie où la probabilité de trouver un état occupé est égale à $1/2$ déterminé par la distribution de Fermi Dirac. Le niveau de Fermi correspond donc à la plus haute orbitale moléculaire occupé à 0K. Tous les niveaux supérieurs sont donc vides et les niveaux inférieurs remplis

- Travail de sortie

Pour comprendre l'influence du dopage sur le travail de sortie nous allons d'abord expliciter son concept. Le travail de sortie correspond à l'énergie minimum nécessaire à l'extraction d'un électron de la surface du matériau dont il provient. Ce travail de sortie est par conséquent la différence d'énergie entre le matériau dans un état neutre comprenant N électrons, et ce même matériau dont un électron unique a été extrait. Cet électron extrait au repos ne possède plus d'interactions avec le matériau, il possède alors l'énergie E_V potentiel électrostatique défini par le niveau du vide. Dans le cas d'un cristal infini, E_V est défini à une distance infinie du solide. Dans le cas d'un cristal réel, la distance suffisante [73] pour que l'électron ne soit plus influencé par le solide est de l'ordre de 10^{-4} cm.

Wigner et Bardeen [74, 75] donnèrent la première définition du travail de sortie en 1935. L'énergie du métal au repos possédant N électrons est notée E_N , l'énergie du même métal possédant N-1 électrons sera alors notée E_{N-1} . Les définitions que nous allons exprimer ne seront valables que pour un système dans des conditions de température et de pression nulles. Dans ces conditions la définition du travail de sortie est alors :

$$\Phi = (E_{N-1} + E_V) - E_N \quad (I.3)$$

Dans le cas de condition réelle, $T > 0$, l'extraction d'un électron est à considérer comme un changement d'état thermodynamique. La différence d'énergie entre le métal possédant N électrons doit être remplacée par la dérivée de l'énergie libre G (ou énergie de Gibbs) par rapport au nombre d'électron (à volume et température constante). Cette dérivée correspond au potentiel chimique μ .

$$(E_N - E_{N-1}) \rightarrow \left(\frac{dG}{dN} \right)_{T,V} = \mu \quad (I.4)$$

Par conséquent la précédente définition du travail de sortie peut s'écrire.

$$\Phi = E_V - \mu \quad (I.5)$$

Dans le cas d'un métal, le potentiel chimique est équivalent au niveau de Fermi (niveau d'énergie le plus haut d'un électron dans un solide : E_F au dix millième près à température ambiante) [76, 77]. Par conséquent il est possible de remplacer l'expression du potentiel chimique par celle du niveau de Fermi.

$$\Phi = E_V - E_F \quad (I.6)$$

Le travail de sortie correspond donc à la différence d'énergie entre le niveau de Fermi du métal et le niveau du vide. Dans le cas d'un matériau semi-conducteur ce niveau de fermi se trouve dans la bande interdite (en supposant un matériau non dégénéré), sans dopage il sera situé en milieu de gap.

Dans l'expression du travail de sortie énoncé en (I.5), E_V et μ dépendent de l'énergie de référence. En considérant le potentiel électrostatique de référence E_{in} qui correspond au potentiel moyen total du matériau massif, le travail de sortie peut être décomposé en deux sous-contributions[78] :

- Le potentiel chimique rapporté à E_{in} : $\bar{\mu} = \mu - E_{in}$. Ce potentiel dépend des propriétés massiques du matériau
- La seconde contribution quant à elle dépend de la surface, notée : $W_S = E_V - E_{in}$.

Le travail de sortie s'exprime alors :

$$\Phi = W_S - \bar{\mu} \quad (I.7)$$

Cette expression est vraie pour les matériaux ayant une surface parfaitement propre. Dans un cas réel une troisième contribution $\pm\psi$ est ajoutée pour prendre en compte la modification du travail de sortie lié à la présence d'adsorbats en surface. Le travail de sortie devient alors

$$\Phi = W_S - \bar{\mu} \pm \psi \quad (I.8)$$

Le lecteur intéressé par les différents aspects du travail de sortie est invité à consulter la thèse de K. Kaja [79].

- Influence du dopage sur la position du niveau de Fermi

Le niveau de Fermi du semi-conducteur est modifié en fonction du type de dopage, p ou n. Il peut être déterminé par rapport au niveau de Fermi du semi-conducteur intrinsèque et nécessite la connaissance de la densité de porteurs de charges du matériau intrinsèque apporté par les densités d'états effectives de la bande de conduction N_C et de la bande de valence N_V ainsi que de la largeur du gap E_g .

$$n_i = \sqrt{N_C N_V} e^{\left(\frac{-E_g}{2k_B T}\right)} \quad (I.9)$$

Le taux de dopage définissant la quantité de porteurs de charges ainsi que la température influence la position de ce niveau de Fermi au sein de la bande interdite et permettent la détermination de la concentration de porteurs de charges pour les semi-conducteurs non dégénérés.

Dopage n
$$E_F = E_i + kT \ln \frac{N_d^+}{n_i} \quad (I.10)$$

Dopage p
$$E_F = E_i - kT \ln \frac{N_a^-}{n_i} \quad (I.11)$$

Où E_i représente le niveau de Fermi intrinsèque du semi-conducteur, k la constante de boltzmann, T la température. N_d^+ et N_a^- sont respectivement les densités de porteurs de charges donneurs (électrons) et accepteurs (trous). n_i correspond à la densité de porteurs de charges intrinsèque du matériau ($n_i(\text{Si}) = 1,4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, $n_i(\text{GaN}) = 1,9 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$). Ces relations permettent de remonter à la quantité de dopant si l'on considère la concentration de porteurs de charges égale à la concentration en dopant, en supposant que les dopants soit tous ionisés.

I.2.1.1.2 *Structure de bande réelle*

Dans une structure cristalline réelle, la fin de la périodicité de la surface génère des états de surface. Les électrons des liaisons pendantes des atomes de surface forment des états électroniques au sein de la bande interdite. Ces différents états de surface vont induire la création d'un potentiel électrostatique ayant pour effet de courber les bandes à proximité de la surface du matériau. Une infime quantité d'états de surface (1/1000 de monocouche) au sein de la bande interdite suffit à courber les bandes[80].

La courbure de bande en surface d'un matériau semi-conducteur a plusieurs origines, l'article de Zhang *et al.*[81] résume en détail les provenances et les conséquences de cette courbure de bande. Dans le contexte de notre étude la courbure de bande sera liée à la présence d'états de surface et possiblement à la présence d'adsorbats de surface.

La direction de la courbure de bande dépend du type de dopage au sein du matériau semi-conducteur. Dans le cas d'un matériau n l'alignement du niveau de Fermi du matériau proche de la bande de conduction sur celui des états de surface conduit à la courbure des niveaux vers le haut. Dans le cas d'un semi-conducteur de type p cet alignement vers un niveau de Fermi du matériau massif proche de la bande de valence conduit à une courbure vers le bas.

Dans certaines conditions la présence d'états de surface peut conduire à l'ancrage du niveau de Fermi [82]. L'intégralité des niveaux va suivre cette courbure, E_v , E_c , E_{vac} et niveaux de cœur, le travail de sortie (lié au niveau du vide) sera par conséquent modifié de la même façon par cette courbure de bande.

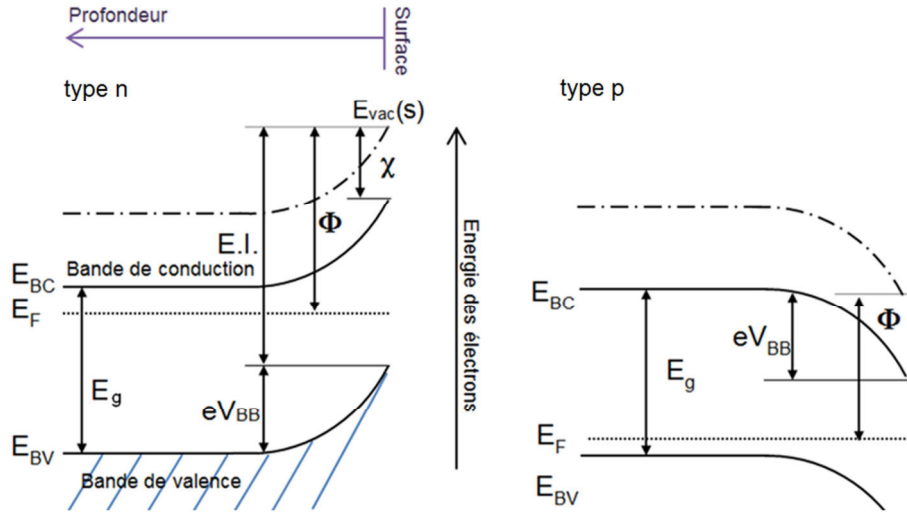


Figure I-12 : Diagramme de bande de semi-conducteurs non dégénérés présentant des courbures de bandes importantes.

En termes d'intensité l'augmentation du nombre de porteurs libres augmente l'amplitude de la courbure de bande. La différence d'énergie entre la bande de conduction en surface et dans le volume (noté eV_{BB} sur la Figure I-12) correspond à la courbure de bande. Cette courbure de bande peut atteindre des valeurs de l'ordre de l'électronvolt [83, 84] pour le GaN et 0,5 eV pour le silicium [85, 86]. La définition du travail de sortie d'un matériau semi-conducteur devient alors :

$$\phi_s = \chi + eV_{BB} + (E_{BC} - E_F)_{massif} \quad (I.12)$$

$$\phi_s = E.I. + eV_{BB} + (E_F - E_{VB})_{massif} \quad (I.13)$$

A forts taux de dopage cette courbure de bande peut donner lieu à une inversion de type en surface. Lors de la réalisation de jonction p-n l'alignement du niveau de Fermi donne lieu à la courbure des bandes de conduction et de valence conduisant parfois à une inversion de type [87].

I.2.1.2 Semi-conducteurs dégénérés

- Définition

La forte concentration de dopants dans un semi-conducteur dégénéré confère au matériau des propriétés plus proches d'un métal que d'un semi-conducteur non dégénéré. La transition métal non métal au sein du GaN par exemple se situe aux alentours de $10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$. L'augmentation du taux d'impuretés les amène à interagir ensemble puisque les distances les séparant se réduisent. Les niveaux discrets (donneurs ou accepteurs) se séparent alors en une bande d'impureté chevauchant la bande de conduction ou de valence. Lorsque la concentration d'électrons dans la bande de conduction dépasse la densité effective d'état N_c , le niveau de Fermi se retrouve alors au sein de la bande de conduction. Un semi-conducteur fortement dopé p voit son niveau de Fermi reposer dans la bande de valence. La loi d'action de masse $np = n_i^2$ n'est plus satisfaite, l'approximation de Maxwell Boltzmann n'est plus valable.

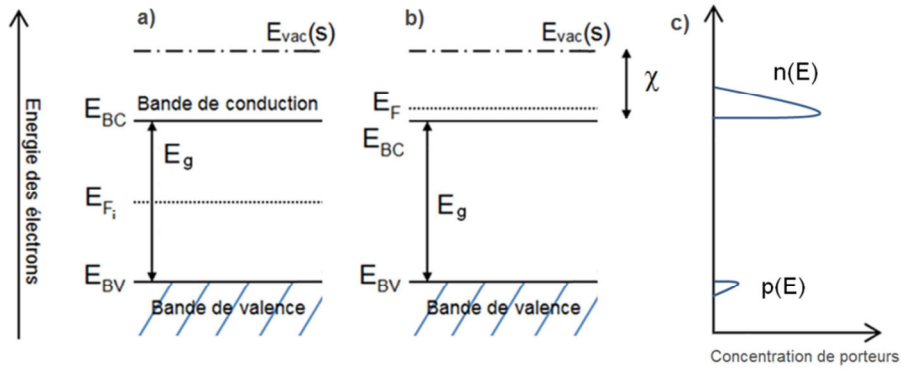


Figure I-13 : Diagramme de bande d'un semi-conducteur a) intrinsèque, b) dopé n jusqu'à dégénérescence

Si nous considérons le cas d'un matériau fortement **non dégénéré** ($(E_{BC} - E_F) \gg kT$) l'approximation de Boltzmann donne :

$$\eta_F = \frac{-(E_{BC} - E_F)}{kT} \approx \ln \frac{n}{N_C} \quad (I.14)$$

où N_C est la densité d'états effective au bas de la bande de conduction. Cette approximation est bonne quand le niveau de Fermi est au moins $2kT$ sous la bande de conduction (50 meV à température ambiante). La concentration de porteurs de charge s'écrit :

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_{BC} - E_F}{kT}\right) \quad (I.15)$$

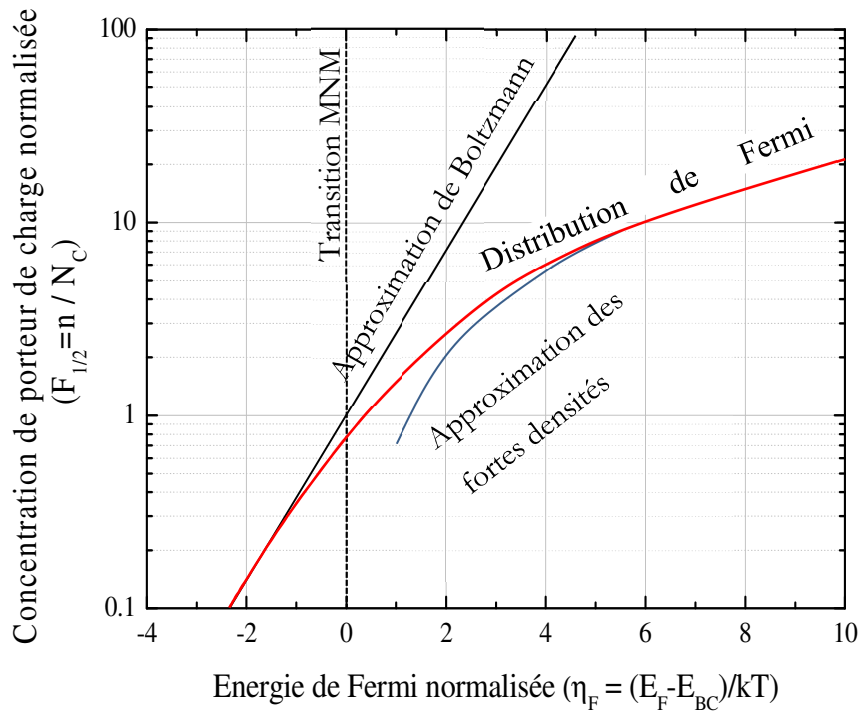


Figure I-14 : Approximation de l'intégrale de Fermi Dirac pour des matériaux non dégénérés et pour des matériaux fortement dégénérés.

Si nous considérons désormais le cas d'un matériau fortement **dégénéré** $((E_F - E_{BC}) \gg kT)$, nous obtenons [88]:

$$\eta_F \approx \left(\frac{3}{4} \sqrt{\pi} \frac{n}{N_c} \right)^{2/3} \quad (I.16)$$

Cette approximation est très correcte pour des matériaux dont le travail de Fermi se trouve au moins $10kT$ au-dessus du bas de la bande de conduction. La concentration de porteurs de charges devient alors :

$$n = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m^* (E_F - E_{BC})}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (I.17)$$

où m^* la masse effective des porteurs.

Nous comprenons qu'il faut différencier les semi-conducteurs dopés non dégénérés des SC dégénérés. Le calcul de la concentration de dopants dans un semi-conducteur non dégénéré en équilibre thermodynamique est relativement simple, dans le cas de semi-conducteurs dégénérés nous considérerons l'approximation des fortes densités ci-dessus.

I.2.2 Spécificités du dopage dans les structures unidimensionnelles

I.2.2.1 Généralités :

I.2.2.1.1 *Finalité du dopage: Réalisation de jonctions*

Les différentes technologies utilisant des nanofils reposent sur le mécanisme de la jonction p-n. Lorsque deux matériaux possédant des dopages de types différents (p et n par exemple) sont mis en contact, à l'équilibre thermodynamique les niveaux de Fermi s'alignent. Ce type de jonction est difficilement réalisé mécaniquement (peu de points de contacts, oxydes,...) le dopage prend ici tout son sens. La jonction entre les deux parties est appelée jonction métallurgique. On comprend aisément la finalité du dopage grâce à la Figure I-15, le dopage permet de modifier les hauteurs de barrière entre les zones p et n, et par conséquent de conditionner le comportement de la jonction.

Le principe d'une jonction repose sur la diffusion et la recombinaison des porteurs de charges. Les porteurs majoritaires de chaque côté de la jonction vont diffuser de l'autre côté. Les électrons (majoritaires en n) diffusent ainsi vers p (respectivement trous vers n), une recombinaison a lieu entre électrons et trous. Au niveau de la jonction, cette recombinaison provoque l'absence de porteurs de charge libres créant ainsi une zone dépourvue de porteurs de charges, la zone de déplétion. La zone de déplétion (ou zone de charge d'espace ZCE) s'étend principalement du côté le moins dopé.

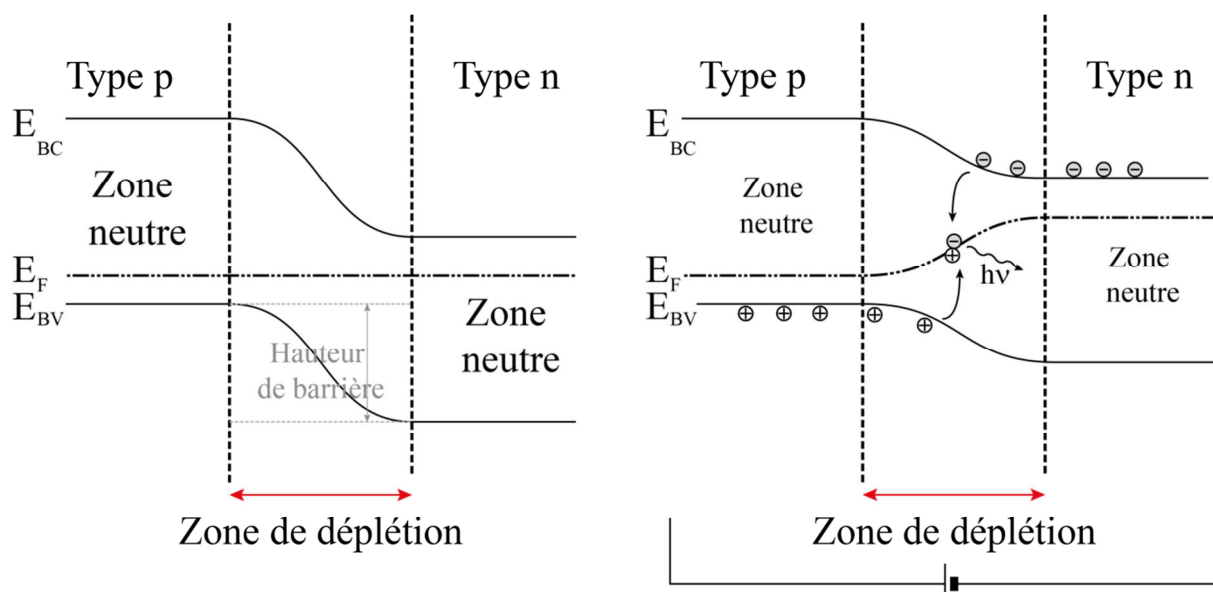


Figure I-15 : jonction p-n a) à l'équilibre thermodynamique, et b) hors équilibre, soumis à un potentiel positif permettant l'électroluminescence.

Au sein d'une LED, on obtient l'effet d'électroluminescence par l'injection de porteurs en polarisant la jonction dans le sens direct, la recombinaison des paires électron-trou se fait par l'intermédiaire de la création d'un photon. Dans le cas d'une cellule photovoltaïque la lumière (possédant une énergie supérieure à la largeur de la bande interdite) génère les paires électrons trous qui sont séparés au niveau de la ZCE générant ainsi un courant dans un circuit externe (les électrons allant vers n).

I.2.2.1.2 Conséquences : nécessité du contrôle axial et radial du dopage.

Dans le cas de surface libre, les caractéristiques d'un matériau que sont l'affinité électronique, l'énergie d'ionisation et le travail de sortie gouvernent les conditions de transport électronique d'un dispositif lors de son fonctionnement. Connaître ces différentes caractéristiques permet de prédire et comprendre les mécanismes mis en jeu au sein des jonctions par exemple. La barrière de potentiel générée au sein d'une jonction conditionne le passage d'un côté à l'autre de cette jonction.

Dans le fonctionnement des hétéro-structures il est indispensable de contrôler le dopage, ce derniers intervenant sur la position du niveau de Fermi et donc du travail de sortie. Que ce soit dans une architecture radiale ou axiale le contrôle du dopage permet, outre de modifier les caractéristiques de mobilité et de conductivité du matériau, de modifier les positions du niveau de Fermi au sein du gap de part et d'autre des jonctions réalisées. Il est ainsi possible de moduler le comportement de la jonction et de prédire son comportement en fonctionnement.

I.3 Caractérisation du dopage dans des fils semi-conducteurs

I.3.1 Généralités :

Les fils de notre étude dont nous cherchons à mesurer la distribution du dopage possèdent des dimensions allant de la centaine de nanomètres de diamètre au micromètre. Les mesures

effectuées sur les fils doivent alors posséder des résolutions spatiales inférieures dans le but d'obtenir une réponse locale et non pas moyennée. Cette hétérogénéité du dopage conditionne de plus la sensibilité des techniques que nous pouvons employer. Les taux de dopage prévisionnels des fils présentant des gradients d'un maximum de deux décades, les mesures doivent nous permettre de discerner des différences de taux de dopage bien inférieures.

La complexité de la mise en œuvre d'une méthode est aussi importante, nous verrons lors de la discussion que certaines complications peuvent émerger sur des techniques éprouvées au point d'empêcher la mesure.

I.3.2 Méthodes électriques

I.3.2.1 Mesure quatre pointes

Les propriétés électriques des matériaux permettent de remonter directement aux densités de porteurs des matériaux et ainsi d'en déduire le taux de dopage. Pour ce faire il est possible de mesurer la résistivité et par l'utilisation d'abaques établies pour le matériau massif, de revenir aux taux de dopage du fil [66, 89, 90]. Les mesures électriques sont les mesures possédant la plus large dynamique, il est ainsi possible de mesurer des dopages de 10^{15} cm^{-3} à 10^{21} cm^{-3} .

Il est par ailleurs possible de déterminer la mobilité des porteurs (estimée à partir des mesures de transconductance). Les mesures se font par le dépôt de contacts le long du fil (lithographie). Grâce à cette méthode il est possible d'isoler un fil unique, déposé sur substrat isolant et de ne collecter que son signal (Figure I-16). Un courant est appliqué au fil par les électrodes extérieures et la tension est mesurée au niveau des électrodes intérieures. La réponse apportée par cette méthode est moyennée sur la section du fil, la réponse de la surface du fil est donc indissociable de la réponse en volume.

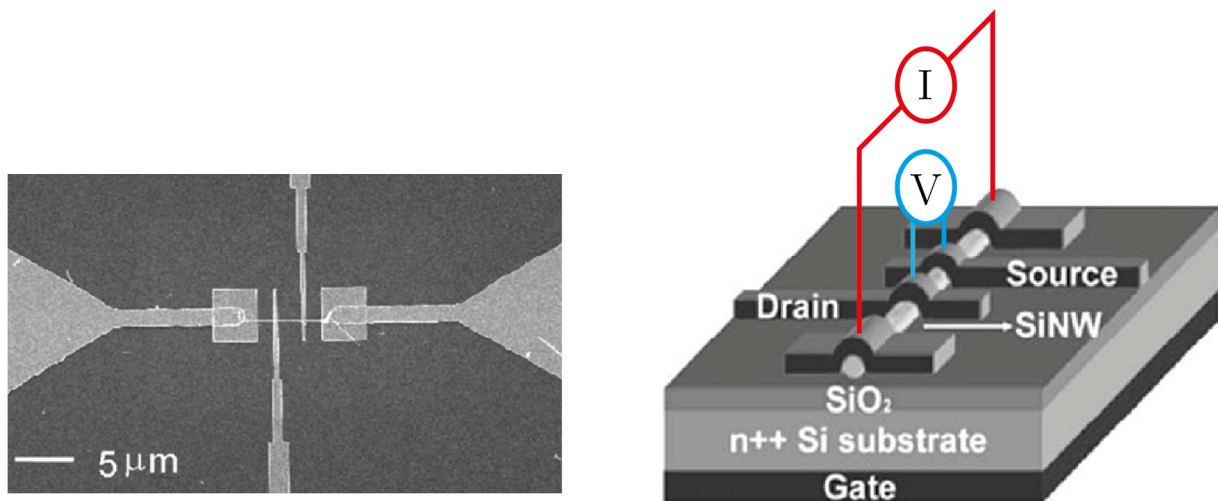


Figure I-16 : Image MEB d'une structure de mesure 4 pointes de résistivité sur un nanofil de silicium et représentation schématique du montage [91]

Une telle méthode peut cependant être source d'erreur. Wang *et al.* [92] ont déterminé la concentration de dopants dans des nanofils de silicium (VLS dopé au phosphore) par mesures quatre pointes et par mesures d'émission d'ions secondaires (SIMS). Les résultats des mesures électriques donnent des valeurs de dopages déterminés par la résistivité une à deux décades au-dessus des concentrations en dopants déterminés par SIMS. En se basant sur les abaques pour le matériau massif, ils auraient sous-estimé le dopage d'un facteur 10 à 100. Leurs fils dont les mesures SIMS donnent un dopage de 10^{18} cm^{-3} présente en effet une résistivité de $1 \Omega \cdot \text{cm}$.

correspondant à un dopage pour un silicium massif dopé au phosphore de $5.10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Cet écart se réduit avec l'augmentation du taux de dopage. On peut aussi discuter sur l'activation des dopants à laquelle le SIMS n'est pas sensible. La qualité des contacts avec les électrodes ainsi que la présence d'un oxyde tend à augmenter cette résistivité. Lew *et al.*[91] proposent quant à eux une possible imprécision sur la calibration du SIMS, de la compensation par un dopage non intentionnel en or ou de la réduction de la mobilité des porteurs.

Les mesures quatre pointes ont l'avantage d'être rapide à effectuer et de posséder une grande dynamique, ses artefacts de mesure (lié à la résistance des contacts principalement) obligent à interpréter les résultats avec circonspection.

I.3.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures électrochimiques consistent à plonger les nanofils (généralement sur leur substrat d'origine) dans un électrolyte. En établissant des contacts sur la face arrière du substrat (et non plus directement sur les fils mêmes) une cellule électrochimique est formée. Cette technique est malheureusement uniquement utilisable pour des échantillons ayant une forte densité surfacique en nanofils, et n'est pas applicable à l'étude d'un nanofil unique en raison de la faiblesse du signal récolté. L'information moyennée sur l'ensemble des fils ne permet pas non plus de remonter aux valeurs particulières d'un fil unique. Cette mesure permet de quantifier la concentration de porteurs de la cellule [93]. Le signal est alors une réponse volumique de l'ensemble des fils [94], réponse apportée comme pour les mesures quatre pointes par les dopants activés seulement.

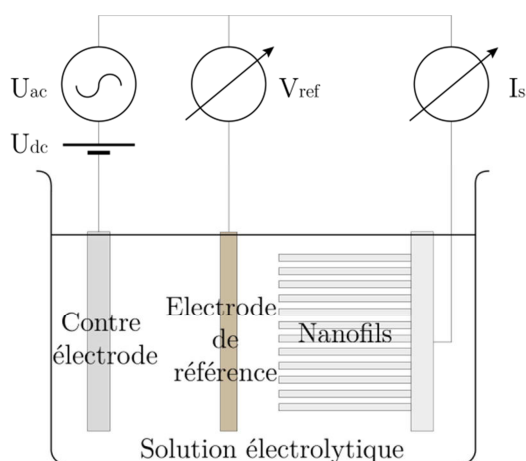


Figure I-17 : Schéma de principe d'un montage de spectroscopie par impédance électrochimique.

La spectroscopie par impédance électrochimique est employée fréquemment pour des surfaces planes, notamment pour du ZnO[95]. Des nanofils de ZnO [94](croissance électrochimique en solution aqueuse) dopés au chlore ont été étudiés de cette manière (chlore en substitution d'oxygène -> niveau d'énergie donneur extrinsèque). La concentration en dopants a été contrôlée grâce aux paramètres de croissance que sont le potentiel d'électrodéposition appliqué et la concentration en NH_4Cl . Les mesures de Mott-Schottky fournissent des courbes $1/C^2$ en fonction de V permettant de remonter aux concentrations de porteurs de charges. Il est possible de cette manière d'obtenir une dynamique allant de $5,7.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ jusqu'à $4,2.10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

I.3.2.3 EBIC

L'EBIC (Electron beam induced current) est une technique mise en œuvre au sein d'un microscope électronique à balayage (MEB). Elle repose sur la génération de paires électron-trou extrêmement localisées liées à l'impact du faisceau électronique. L'EBIC est très efficace pour

sonder les zones électriquement actives présentes aux jonctions (Schottky, p-n) ainsi qu'aux limites de grains.

L'EBIC ne peut être employée uniquement que sur des semi-conducteurs possédant une jonction, en effet sans jonction la recombinaison des paires électron-trou se fait sans génération de courant. Il est néanmoins fréquent que l'interface électrode/semi-conducteur fasse elle-même office de jonction. Il est aussi possible de créer une jonction « artificielle » en déposant un métal sur le semi-conducteur.

Cette technique est adaptée à l'étude de fil verticaux, la profondeur de pénétration ($<1\mu\text{m}$) n'atteignant généralement pas le substrat. Des fils d'un diamètre plus important tels que les microfils de GaN ou de silicium que nous étudions sont donc de bons candidats Solanki *et al.* [23] ont obtenu des résultats EBIC (Figure I-18) résolus spatialement le long d'un nanofil de silicium dopé allongé (résolution spatiale 26 nm, profondeur sondée 30 nm simulation MonteCarlo) mettant en avant la localisation de la jonction p⁻i, ainsi que sa qualité. La dynamique de cette méthode n'est pas simple à définir. En effet les signaux reçus en EBIC le sont en présence de jonctions. Ces jonctions peuvent être directement liées à la structure du fil (cœur coquille ou jonction axiale), ou bien « externes » : entre le fil et l'électrode. Il est donc dès lors difficile de déterminer la dynamique sachant que le rapport des dopages entre les deux zones déterminera l'intensité du signal récolté.

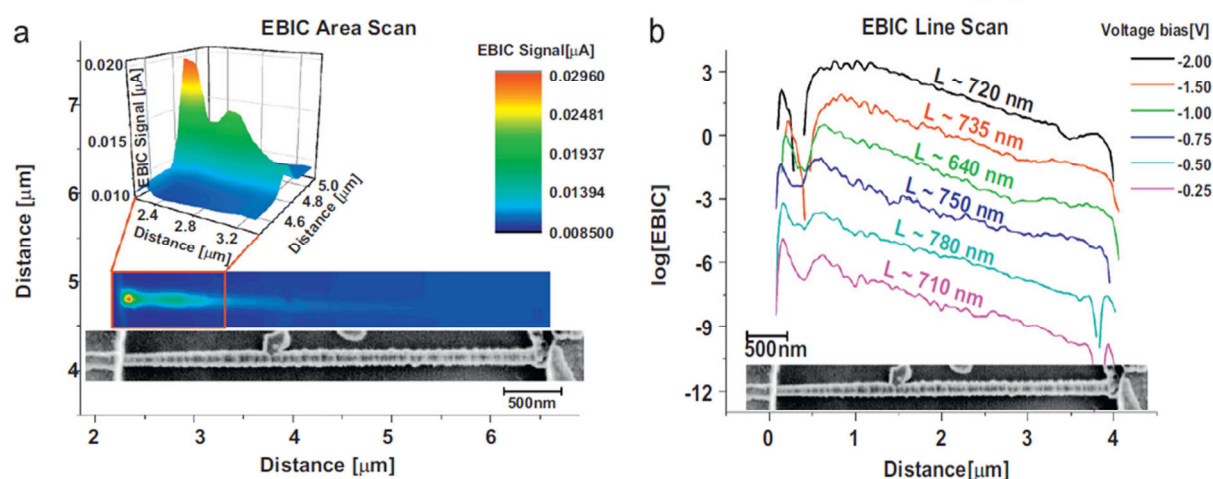


Figure I-18 : Mesure EBIC sur un nanofil de silicium p⁺-i [23] a) balayage EBIC de surface à un potentiel de -0,5 V, b) profils EBIC le long du fil (translation verticales des courbes pour meilleure lecture).

La difficulté de l'EBIC tient donc dans la réalisation de la barrière Schottky en surface. Une étude intéressante consiste à connecter un nanofil unique en plaçant une pointe sur un fil [96-98]. Cela permet d'isoler un fil et de n'obtenir que sa réponse. L'exploitation des résultats paraît néanmoins complexe. Une des raisons réside dans la profondeur sondée. En effet en MEB la profondeur sondée à 1 keV (dans Si) est d'une vingtaine de nanomètres (simulation CASINO). Il devient alors délicat de comparer des données EBIC avec des données électriques type I-V, et l'on ne peut donc pas quantifier le dopage directement. Il est alors uniquement possible de définir une limite inférieure de détection pour le dopage, celle-ci étant de l'ordre de 10^{18}cm^{-3} [98].

I.3.2.4 Photoconductance

La photoconductance est une technique de mesure du courant/conductance d'un objet sous illumination par une source généralement UV/Visible. Il existe deux types de techniques photoconductance avec [65, 99] et sans contacts. Cherchant à réaliser une technique de mesure

ne nécessitant pas la prise de contacts, la photoconductance sans contact (TRMC) [100, 101] a été développée.

En photoconductance sans contact les fils sont déposés sur un résonateur (c.f. Figure I-19 a). L'illumination des fils ainsi déposés provoque l'élargissement du pic de résonance ainsi qu'un décalage de la fréquence de résonance du résonateur (observable également pour le silicium massif). Ce décalage est la résultante de la polarisation des charges photoinduites dues à leur confinement spatial, on assiste donc à une polarisation des fils. Chepeliansky *et al.* ont été les premiers à proposer la TRMC pour sonder la photoconductivité sans contact. Pour l'étude du dopage radial dans des nanofils de silicium dopés phosphore [102], le dopage n'est pas directement quantifiable mais il est clairement notable que son taux a une influence sur la réponse des différents fils. Le dopage minimum permettant d'observer un contraste est de $1,10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [102].

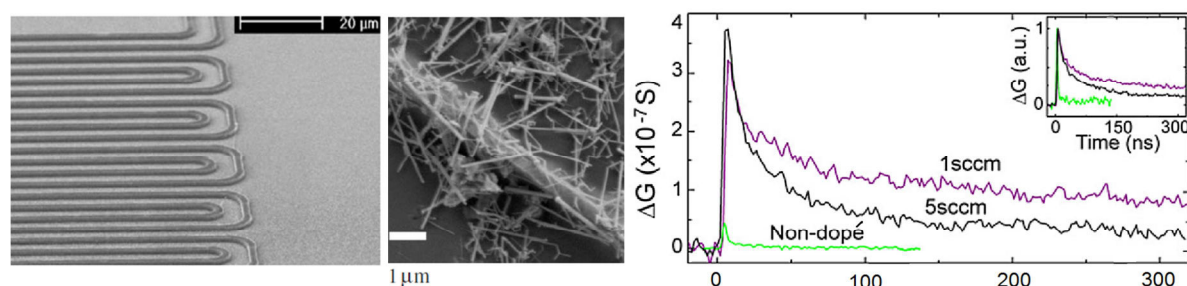


Figure I-19 : a) Image MEB du résonateur multimode utilisé pour la TRMC (b) image MEB du résonateur après dépôt de nanofils. (c) Courbes transitoires de photoconductance du résonateur observées pour des dépôts sur le résonateur de nanofils de silicium non dopés et dopés n, les différents flux de phosphine utilisés lors de la synthèse sont indiqués.

En Photoconductance classique, la difficulté réside dans la création de contacts ohmiques. En TRMC il est nécessaire de réaliser un résonateur multimode pour venir ensuite déposer les nanofils, cette technique ne peut donc pas convenir pour des fils ne pouvant être déposés sur un substrat différent de leur substrat de croissance.

Il a été possible pour l'équipe de Thunich *et al.* [99] d'observer une réponse en photoconductance sur des fils de GaAs synthétisés par MBE possédant un dopage en silicium de $1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Ces fils ont été déposés au-dessus d'une tranchée sur des électrodes en or par nanomanipulation FIB puis connectés aux électrodes d'or par dépôt de carbone. Pour l'analyse ils utilisent une source possédant une énergie entre 1,24 eV et 1,77 eV possédant un spot de 2 μm. Cette technique ne leur permet cependant pas de quantifier le dopage.

Conclusion :

L'inconvénient majeur des techniques électriques repose principalement sur les erreurs de mesure apportées par les prises de contact. On ne peut pas négliger les propriétés des interfaces (résistances, capacités) lors de mesures électriques. Ces mesures ne donnent pas, exception faite de l'EBIC, de mesures résolues spatialement et sont caractéristiques du volume du fil et non pas de sa surface. Les avantages de telles techniques sont cependant très intéressants, la dynamique est très importante, et il est possible de quantifier le dopage assez facilement. Cette quantification est cependant soumise à interprétation, la présence d'artefacts de mesure pouvant modifier les valeurs

I.3.3 Méthodes physico-chimiques

Nous allons nous intéresser maintenant aux techniques de mesure du dopage sur les nanofils reposant sur des caractéristiques physico-chimiques. Ces méthodes reposent, soit sur la mesure directe de la concentration en dopant telles que le permettent les techniques d'émission d'ions, soit par la mesure d'une grandeur physique directement influencée par la modification du taux de dopage telles que les méthodes optiques ou les méthodes de surface.

I.3.3.1 Méthodes directes par émission d'ions

Les méthodes par émission d'ions reposent sur la mesure des concentrations en dopants contenus dans les matériaux par spectroscopie de masse. Ces techniques sont donc destructives.

I.3.3.1.1 *SIMS et ToF-SIMS*

La spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS) est une technique d'émission d'ions. Un faisceau d'ions (Cs ou O) bombarde la surface de l'échantillon. L'énergie des ions primaires est transférée aux atomes de la cible via les collisions atomiques, une cascade de collision est alors générée. Une partie de cette énergie est rediffusée vers la surface permettant aux atomes et molécules de la surface de vaincre leur énergie de liaison à la surface. La plupart des particules émises sont neutres mais une faible proportion est ionisée. Grâce à un analyseur magnétique (SIMS) et un analyseur en énergie, ces ions collectés sont séparés en masse et en énergie. On obtient alors des spectres quantifiant les ions en fonction de leurs différentes masses. Par cette méthode on peut analyser en profondeur l'échantillon, et effectuer une profilométrie moyennée sur la totalité du faisceau d'ions primaire.

Avec l'apparition du ToF-SIMS (SIMS à temps de vol) il est devenu possible de réaliser des cartographies élémentaires des échantillons et des profilométries localisées. Le faisceau balaye l'échantillon à la manière d'un microscope électronique permettant de générer des images bidimensionnelles. Le ToF-SIMS se révèle très adapté à l'étude de films plans, cependant dans le cas de nanofils, la croissance tridimensionnelle dense des nanofils amènent à des gravures irrégulières des régions de l'échantillons lors de l'analyse [103]. Pour une application sur des nanofils la résolution du ToF-SIMS n'est pas adaptée, la résolution latérale en ToF-SIMS étant de la taille des objets étudiés. Le ToF-SIMS permet de remonter à des taux de dopants de $3.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [104] pour une résolution de spatiale de 100 nm [104]. La préparation des échantillons en SIMS est faible et l'analyse se fait sous vide (10^{-7} - 10^{-9} mbar)

Parmi les rares articles traitant de l'analyse de nanofils par SIMS la plupart se concentrent sur les influences des conditions de synthèse. Au vu des limites de cette technique (résolution latérale), les groupes de recherches effectuant des synthèses de nanofils ont utilisé le ToF-SIMS pour rechercher des traces de catalyseur ou des preuves de présence de tel ou tel composé [105, 106]. Dans cette optique l'équipe de Pung *et al.* [107] s'est penchée sur le dopage (Al) de nanofils de ZnO. En effectuant une cartographie par ToF-SIMS des deux types de fils (dopés et non dopés), ils arrivent ainsi à détecter des traces d'Al. Les fils n'ont, par ailleurs, pas été dispersés, cela ne permet donc pas d'obtenir des informations longitudinales sur le dopage mais uniquement sur la présence ou non de dopant dans l'échantillon.

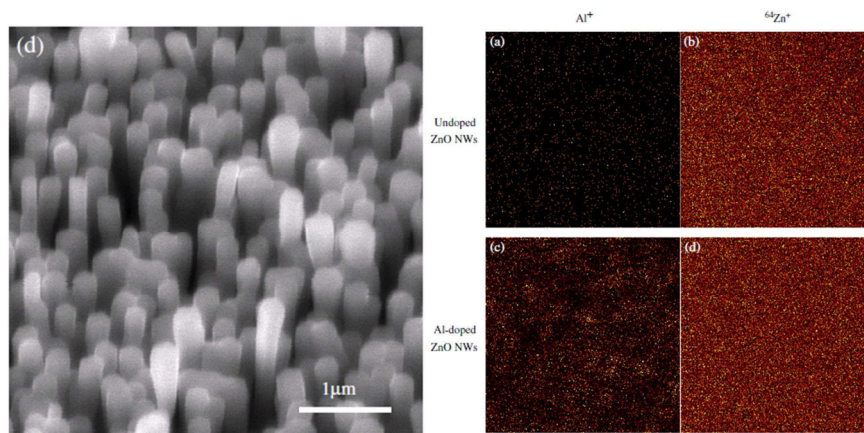


Figure I-20 : gauche) Image MEB de nanofil de ZnO dopé à l'aluminium. Droite) Résultats ToF-SIMS de nanofils de ZnO en mode négatif avec une taille de scan de $150 \times 150 \mu\text{m}$. (a) et (b) sont les images de Al^+ et Zn^+ de fils non dopés. (c) et (d) de fils dopés à l'aluminium. On notera la taille de champ de vue peu adapté à l'étude de nanofils [107].

Néanmoins sur des microfils de GaN, le ToF-SIMS a permis d'obtenir d'intéressantes informations. L'étude de Barnes *et al.* [108] a permis d'identifier la position de puits quantiques sur des microfils de GaN pour des applications LED. La résolution latérale atteinte ici est de 200 nm et la résolution en profondeur est de 2 nm. Dans le cas d'ions In^+ présents au sein des puits quantiques la limite de détection est de l'ordre de $10^{16} \text{at.cm}^{-3}$.

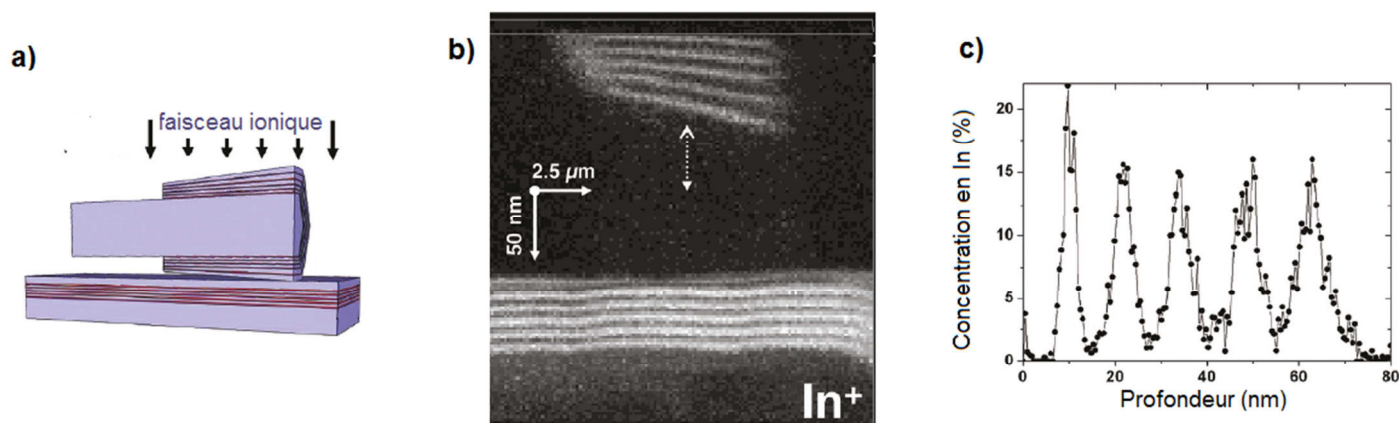


Figure I-21 : a) Schéma d'une analyse ToF SIMS sur un fil dispersé de InGaN/ GaN à puits quantiques multiples. b) Cartographie de la concentration en ions In^+ extraits du fil et du substrat. Uniquement La partie supérieure du fil est analysé en raison des temps d'abrasion trop long. c) Estimation de la concentration en indium en fonction de la profondeur au niveau des puits quantiques.

I.3.3.1.2 Sonde Atomique Tomographique

La sonde atomique tomographique (SAT ou APT: atom probe tomography) procure des informations tridimensionnelles sur la composition des matériaux. Pour cette technique le matériau est usiné en forme de pointe possédant un rayon de courbure inférieur à 100 nm. Les atomes en surface de l'échantillon sont évaporés un à un en ions grâce à un fort champ électrique, et l'application d'un laser pulsé (cf. Si : [109, 110] Ge [111] InAs [112]) [113]. Grâce à la mesure du temps de vol, il est possible de déterminer le type d'ions émis, ceci couplé à un détecteur 2D, chaque impulsion correspond à une « tranche » de l'échantillon sous forme d'une carte bidimensionnelle possédant des informations sur la nature des atomes récoltés. Par reconstruction numérique, il est possible d'établir une représentation tridimensionnelle du volume analysé. L'information fournie par la sonde atomique tomographique concerne la

concentration totale en éléments présents et ne différenciera donc pas les dopants activés des dopants non-activés. Cette technique possède une résolution spatiale sub-nanométrique (5 Å) [113] parfaitement adaptée à l'étude de nanofils.

Les pointes utilisées (usinées par FIB) pour les analyses en SAT ont des dimensions typiques de 20 nm à 200 nm de diamètre pour des longueurs de quelques microns. Le volume étudié dépasse rarement les 300 nm de long pour 100 nm de côtés, restreignant d'autant le type d'échantillons et conditionnant leur préparation. Cette technique s'effectue sous ultra-vide et à basse température (20 K) pour éviter les mouvements atomiques liés à l'excitation thermique et obtenir une localisation fiable des atomes.

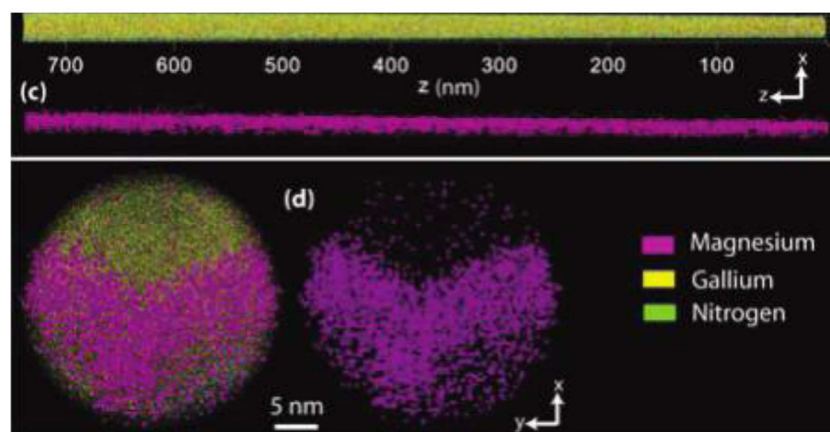


Figure I-22 : Cartographie par SAT montrant les distributions axiales et radiales des atomes de magnésium dans un nanofil de GaN. Le magnésium est inégalement distribué. [103]

Une des limitations de la SAT, en plus des difficultés de préparation d'échantillon repose sur l'interprétation des données générées par la sonde. Durant l'évaporation il est possible d'évaporer préférentiellement certains éléments au détriment d'autres [113], le taux de collecte est de plus limité aux alentours de 60%. Cela se révèle très problématique pour les matériaux possédant différentes phases.

Les nanofils ont la chance de posséder des dimensions proches des pointes de SAT. Des nanofils semi-conducteurs (GaN) à large bande interdite ont été étudiés par cette technique, par Agrawal *et al.* [103]. Ils ont ainsi démontré que le magnésium utilisé en tant que dopant dans les fils se trouvait préférentiellement en surface des fils comme on peut le constater sur la Figure I-22, à des taux en magnésium de l'ordre de ~ 663 ppm ou 6.10^{19} at.cm⁻³.

De la même manière Perea *et al.* [111] ont effectué une profilométrie de concentration des dopants dans des nanofils. Dans leur étude ils s'intéressaient aux fils de germanium dopés au phosphore, mettant en avant la ségrégation du silicium en surface. Les taux de dopages minimum observés sont de l'ordre de quelques 10^{17} cm⁻³.

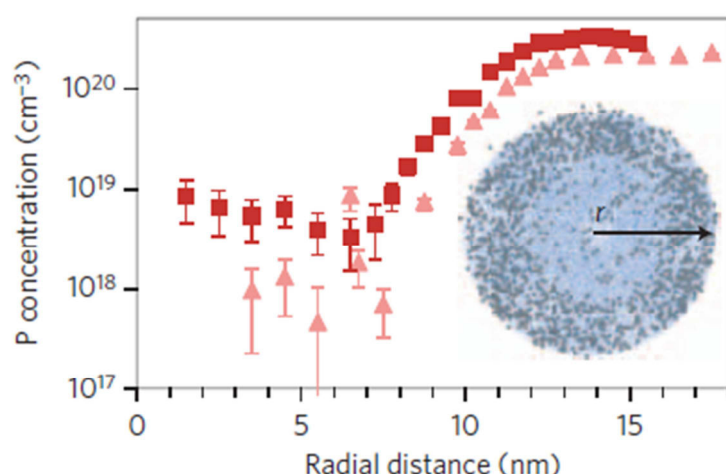


Figure I-23 : Profil radial de la concentration de phosphore dans des nanofils de germanium en fonction de leur rapport PH_3/GeH_4 lors de la croissance (1/1000 triangle ; 1/500 carrés)[111]

La distribution des dopants dans les nanofils de silicium a aussi été étudiée. L'équipe de Xu *et al.*, à la manière de Perea *et al.*, a cherché à déterminer la répartition des dopants dans des nanofils de Si. Ils ont réussi à observer la présence de bore à une concentration de 10^{20} cm^{-3} . Schlitz *et al.*[90] pour leur part ont étudié des fils moins dopés (vers les haut 10^{18} cm^{-3}). En effectuant des mesures 4 pointes en parallèle il leur a été possible de corréler les caractéristiques électriques aux inhomogénéités des dopants dans le fil.

L'intérêt principal de cette technique repose sur la possibilité de visualiser la distribution volumique des dopants. A condition d'être au-dessus des seuils de détection que nous avons évoqués il est alors possible d'observer la ségrégation de dopant ou bien la position de jonction, ainsi que la présence de contamination non intentionnelle [109, 114]. La contrainte majeure ici réside dans la réalisation de pointe de taille nanométrique, et du volume d'analyse très restreint et dans le cas de semi-conducteurs dopés de l'absence de distinction entre dopant actifs ou non.

Conclusion :

ToF-SIMS et SAT sont deux techniques destructives qui possèdent leurs défauts et qualités, le ToF-SIMS possède une très forte dynamique mais est handicapée par une résolution latérale dépassant les 100 nm (descendant à 50 nm pour le SIMS, nanoSIMS de Cameca). La SAT possède une résolution latérale subnanométrique mais est handicapée par une plus faible sensibilité et un volume d'étude restreint. Inconvénient commun à ces deux techniques, elles renseignent sur la concentration totale de dopants dans le matériau et non pas seulement des dopants actifs, en dégradant l'échantillon.

I.3.3.2 Méthodes indirectes sensibles à la profondeur

I.3.3.2.1 Méthodes optiques

I.3.3.2.1.1 Raman

Le Raman est une technique optique, non destructive. Elle repose sur la diffusion inélastique de lumière par les molécules. Le faisceau incident est diffusé par la matière (Rayleigh) mais aussi interagit avec les transitions vibrationnelles et rotationnelles moléculaires. La diffusion Raman est observable avec des sources allant de l'UV au proche IR. On obtient alors un spectre dont les pics correspondent à des valeurs discrètes de fréquences de vibrations moléculaires (10^{12-13} Hz).

Pour un matériau dopé l'intensité et la position des pics Raman peuvent être modifiées ainsi. En effet la substitution d'atomes dans une maille provoque des modifications de vibrations moléculaires permettant de remonter aux porteurs de charges via la concentration de dopant actifs.

Cette technique possède une résolution spatiale assez limitée, liée à la taille du faisceau incident et la longueur d'onde employée², de l'ordre du micromètre (micro-Raman) [115], mais peut descendre à une quinzaine de nanomètre en TERS (tip enhanced raman scattering) [116]. De plus, il est nécessaire de considérer la profondeur sondée en fonction de la source laser utilisée. Cette profondeur peut en effet être très importante (supérieure à 10 μm) pour n'atteindre que quelques nanomètres pour les lasers UV sur substrat de silicium. Le Raman a l'avantage de ne demander aucune préparation préalable de l'échantillon.

L'équipe d'Imamura *et al.* [115] a étudié la réponse Raman axiale de nanofils de silicium dopés p. Grâce à du micro-Raman ils ont pu effectuer une série de mesures le long de plusieurs fils (d'une quinzaine de microns de long environ) et ainsi voir l'évolution de ce dopage en fonction de la distance à la pointe du fil. Les fils ont été dispersés avant d'être déposés sur du silicium recouvert d'or, pour éviter d'obtenir la réponse liée au silicium du substrat. La figure ci-dessous représente les réponses Raman de deux nanofils, le fil défectueux à gauche présente une couche polycristalline [117].

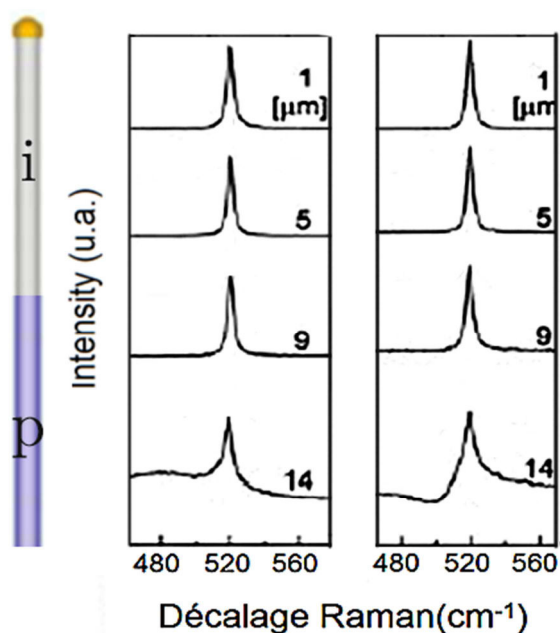


Figure I-24 : Spectres Raman sur des nanofils de silicium possédant une jonction p-i mesurés en différentes positions. (a) et (b) représente deux types de fils ; (a) défectueux, (b) non défectueux, la zone dopée présente une asymétrie à 14 μm . Grâce à des échantillons de référence il leur a été possible d'estimer les taux de dopage dans leur fils. La forme des pics les informe sur la nature du dopage dans leur fils (10^{19} cm^{-3}). Le spectre du fil b) à 14 μm de la pointe montrant une asymétrie a pu être expliqué par la présence d'une partie intrinsèque et d'une partie fortement dopée au bore. [117]

Dans le cas du GaN, l'étude de Sanford *et al.* [9] sur des nanofils de GaN synthétisés par MBE (775-350 nm de diamètre) a permis de descendre à des concentrations de porteurs de charges de 10^{17} cm^{-3} . En supposant que ces concentrations de porteurs de charges sont équivalentes au

² La résolution spatiale s'exprime ainsi : $R = 0,61 \lambda / \text{NA}$, où λ est la longueur d'onde du laser et NA l'ouverture numérique de l'objectif du microscope employé.

dopage en silicium, ils ont déduit que leurs fils de GaN possèdent une concentration de $10^{17} \text{at.cm}^{-3}$.

I.3.3.2.1.2 Photoluminescence

La photoluminescence (PL) est une méthode optique non destructive et sans contact qui sonde les états électroniques occupés via désexcitation radiative de paires électron-trou générées par une irradiation laser d'énergie supérieure à la largeur du gap. L'analyse s'effectue grâce à un microscope optique, d'un laser (typiquement 325 nm) et d'un capteur CCD. Cette technique offre une résolution spatiale de l'ordre du micromètre.

En photoluminescence les forts taux de dopage des semi-conducteurs, se traduiront par un décalage des pics vers les basses énergies [94]. Cette technique ne permet cependant pas de quantification aisée, plusieurs phénomènes pouvant intervenir dans la modification des pics

Comme nous l'avons évoqué dans le paragraphe précédent sur le Raman, l'équipe de Fan *et al.* a utilisé cette technique pour déterminer le taux de dopages dans des nanofils de ZnO. La présence d'états électroniques dans la bande interdite se traduit par un décalage du pic de PL correspondant à la transition entre les bandes (transition bande de valence, bande de conduction) vers les basses énergies, ainsi que par son élargissement comme on peut le constater. La dynamique des fils observés allait de 5.10^{17}cm^{-3} à 4.10^{20}cm^{-3} [94] (cf figure ci-dessous).

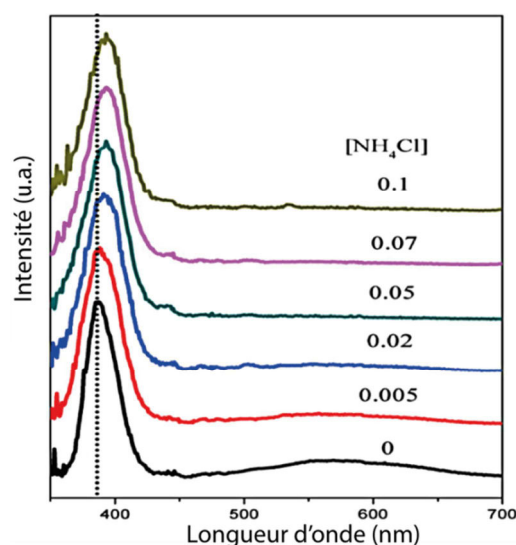


Figure I-25 : Spectre de photoluminescence de nanofils de ZnO et de nanofils de ZnO dopés au chlore obtenus en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 325nm. [94] Chaque spectre représente la réponse des nanofils pour une concentration en NH_4Cl , lors de la synthèse, donnée. On observe le décalage du pic vers les grandes longueurs d'ondes

Les fils de GaN ont aussi été étudiés par photoluminescence. Tchoulfian *et al.*[17] ont déterminé par la position et la largeur du pic en bord de bande (NBE) et la comparaison avec des couches minces une concentration de porteurs de charges de l'ordre de 10^{20}cm^{-3} . Oh *et al.* observent quant à eux un dopage non intentionnel en photoluminescence sur des fils de GaN qu'ils estiment de $10^{19-20} \text{cm}^{-3}$.

I.3.3.2.1.3 Cathodoluminescence

La cathodoluminescence repose sur la recombinaison de paires électron-trou formé par l'interaction d'un faisceau électronique avec le matériau semi-conducteur. Cette technique possède une résolution spatiale de quelques dizaines de nanomètres [57]. L'utilisation de la cathodoluminescence en MEB oblige par contre la surface de l'échantillon à être conductrice.

Il est possible de quantifier le dopage dans des matériaux comme l'ont montré Barjon *et al.* [118] sur du diamant dopé au phosphore. En utilisant des étalons préalablement analysés en SIMS, ils ont démontré que la limite inférieure de sensibilité du dopage au bore dans le diamant était de l'ordre de 2.10^{15}cm^{-3} (important pour caractériser les pointes AFM).

Shao *et al.* [20] ont étudié la synthèse de nanofils de silicium dopés à l'azote ainsi que leur cathodoluminescence et photoluminescence. Les nanofils de silicium ont deux pics de CL à 640 nm (fin) et 470 nm (faible et large). Les fils synthétisés n'émettent cependant qu'à 465 nm, caractéristique attribuée au dopage en azote. La CL permet d'obtenir une information sur l'homogénéité du dopage en effectuant des cartographies comme on peut le constater Figure I-26.

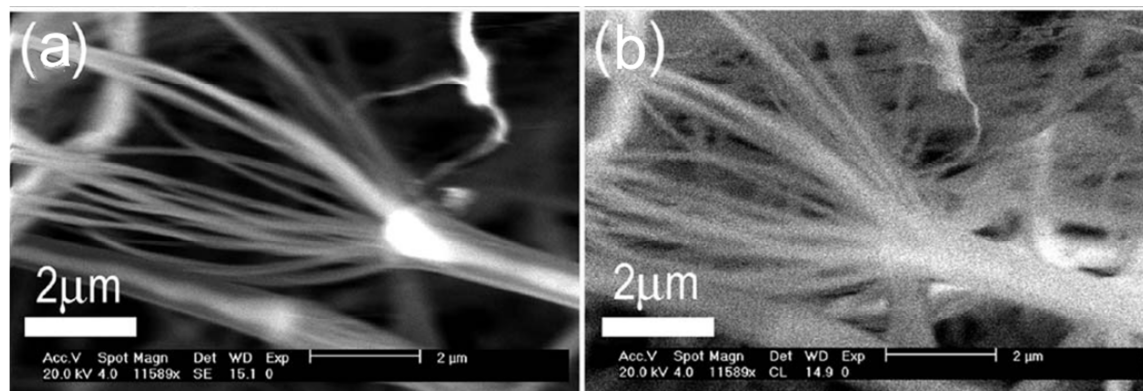


Figure I-26 : a) Image MEB de nanofil de silicium et b) image de cathodoluminescence correspondante.[119]

La cathodoluminescence est plus simple à mettre en œuvre sur des semi-conducteurs à gap direct tel que le GaN que sur des semi-conducteurs à gap indirect tels que le silicium qui émet un signal de cathodoluminescence plus faible. Par l'utilisation de cette méthode sur des microfils de GaN Bavencove *et al.* [57] ont pu conclure que les LEDs à base de ces fils présentent des émissions radiatives principalement au niveau de défauts de la partie p de leur jonction p-i-n sans obtenir d'informations sur les taux de dopage. De la même manière Bergbauer *et al.* a déterminé la répartition de l'indium sur des fils de GaN par cathodoluminescence[120]. A l'heure actuelle les mesures sur les nanofils ne sont pas quantitatives.

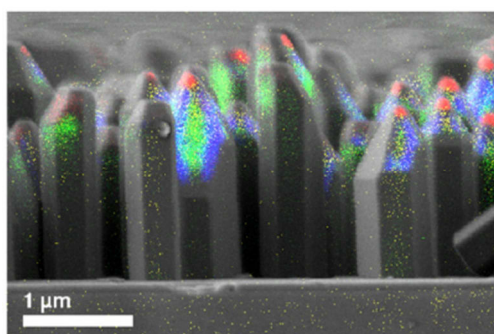


Figure I-27 : Cartographie de catholuminescence de fils de GaN superposée à l'image MEB, les différentes couleurs correspondent aux différentes longueurs d'onde d'émission de l'InGaN, vert : 384 nm-vert, bleu : 414 nm, rouge : 455nm [120]

I.3.3.2.1.4 Microscopie électronique : holographie électronique

L'holographie électronique est une technique d'imagerie à haute résolution reposant sur l'enregistrement de figures d'interférences. Il s'agit d'un mode particulier d'utilisation d'un microscope électronique à transmission (TEM). Pour effectuer de l'holographie en TEM ; la géométrie off-axis est généralement utilisée. Le faisceau est séparé en deux faisceaux (l'un traversant l'échantillon, l'autre traversant le vide) que l'on fait interférer pour générer un diagramme de phase et d'amplitude

Des études ont été menées sur des échantillons plans [121] possédant des dopages variant de 10^{16} cm^{-3} à 10^{21} cm^{-3} permettant de définir une limite basse pour la détection de dopants de l'ordre de 10^{17} cm^{-3} . Ceci est expliqué par deux phénomènes, la charge et l'épaisseur de la couche électriquement inactive.

Ces contraintes limitent le choix et la préparation de fils pour les études en holographie électronique. L'épaisseur maximale d'un fil ne devra pas dépasser les 500 nm ni être inférieure à 100 nm pour permettre la transmission du faisceau et l'obtention d'un bon rapport signal sur bruit. De plus l'épaisseur du fil ne devra pas être inférieure à deux fois l'épaisseur de la couche électriquement inactive. Cette dernière, dépendante de la concentration en dopant, peut être supérieure à la centaine de nanomètres et décroît avec l'augmentation du dopage. Cooper *et al.* [121] ont étudié la réponse en phase de nanofils uniques dopés n (phosphore) avec une résolution spatiale de 10 nm. Comme on le voit sur la Figure I-28, les zones dopées n supposées identiques ne présentent pas la même phase en fonction de leur positions latérales. Ce phénomène s'expliquerait selon Cooper *et al.* par des effets géométriques ainsi que la présence d'or (servant de catalyseur lors de la synthèse) au niveau de la pointe. La migration des porteurs vers la pointe en or, « buildup charge » (accumulation de charge à l'interface) en serait à l'origine. 10^{18} cm^{-3} sera ici la limite de détection de cette méthode pour ce type d'applications.

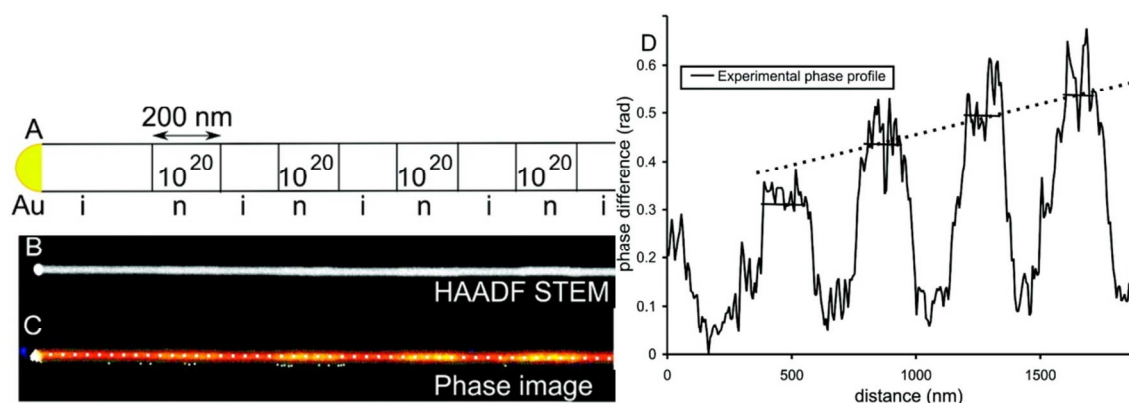


Figure I-28 : a) Représentation schématique d'un nanofil dopé b) image STEM, c) image de phase, d) profil de phase.[122]

D'un point de vue préparation, il est toujours délicat de produire des lames TEM sur des objets non plans. Une difficulté supplémentaire sur la préparation de l'échantillon tient au choix même du fil comme cela a été précisé précédemment. La technique majeure de la préparation d'échantillon pour le TEM consiste en l'utilisation du FIB. Cette technique n'est malheureusement pas exempte de défaut, il sera nécessaire de prendre en compte l'implantation d'ion (Ar, Ga) mais aussi de l'amorphisation du silicium dans l'analyse des résultats, comme dans le cas de la SAT. Dans le cas de fils suffisamment petits, il est intéressant de les déposer sur une grille, leur épaisseur permettant toujours la transmission du faisceau électronique.

Conclusion :

Toutes ces techniques présentent certains inconvénients. La préparation d'une lame TEM à partir d'un nanofil n'est pas chose aisée. Les techniques ioniques sont des techniques destructives dont les résolutions spatiales ne conviennent pas nécessairement à l'étude de nos échantillons. De plus certaines techniques (cathodoluminescence) présentant des possibilités de quantification sur des échantillons de semi-conducteur plan ne montrent pas encore de résultats sur des nanofils.

I.3.3.3 Méthodes sensibles à la surface

Les méthodes que nous allons évoquer à présent sont des méthodes sensibles à l'extrême surface des matériaux, la profondeur d'information ne dépassent pas les 30 nm pour toutes ces techniques. Elles sont particulièrement sensibles à la qualité de la surface de l'échantillon étudié, et donnent des informations sur des grandeurs physiques liées au dopage.

I.3.3.3.1 Champ proche : KFM, SSRM, SCM

Les applications des techniques de champ proche permettent de s'intéresser aux caractéristiques magnétiques, thermiques, optiques, électriques, ... des matériaux. Parmi les différentes techniques certaines sont particulièrement adaptées à l'étude des taux de dopage dans les structures : la microscopie à force Kelvin (KFM), la microscopie capacitive de balayage (SCM), la microscopie à balayage de résistance d'étalement (Scanning Spreading Resistance Microscopy : SSRM), et la microscopie à effet tunnel (STM). Ces méthodes peuvent être utilisées sur des matériaux massifs mais aussi sur des nanofils.

Ces méthodes utilisent des interactions entre pointe et matériau, les mesures sont donc dépendantes (plus ou moins) de l'état de la pointe. La préparation d'un échantillon est aussi cruciale dans les techniques d'analyses de surfaces, en effet en microélectronique les études sur les dispositifs se font souvent sur des tranches après clivage. Il faut donc minimiser la rugosité pour ne pas altérer la qualité de la mesure. [123].

I.3.3.3.1.1 SCM

La SCM (Scanning Capacitance Microscopy) permet d'analyser des zones dont les taux de dopages sont faibles. Cette technique peut être utilisée pour l'analyse du dopage dans le silicium y compris dans le cas de transistors. Ces principales applications concernent la détermination du profil de dopage dans des semi-conducteurs, la caractérisation des propriétés électriques de grille dans des dispositifs MOS ainsi que la cartographie des défauts.

La SCM mesure la variation de capacité entre la pointe conductrice [124] et l'échantillon. La résolution spatiale de la SCM est inférieure à 30 nm[125], et peut servir pour des dynamiques de dopages de 10^{15} - 10^{19} cm⁻³[126]. Une explication approfondie de la théorie de la SCM dans l'étude des nanostructures est donné par Ruda *et al.* [127] ainsi que par Murray *et al.* [128] pour les modélisations des différentes formes de pointes et de leur influence sur les mesures.

Peu de publications traitent de l'estimation du dopage dans les nanofils par SCM. Vallett *et al.*[41] se sont penchés sur la fabrication de FET à nanofils et pour se faire, de l'étude par SCM de nanofils de silicium dopés. Ils ont réussi à obtenir une différence de signal entre les différentes régions dopées. Le type de dopage est facilement connu grâce au signe de la pente de la courbe C-V. Il est néanmoins impossible de quantifier de manière directe cette mesure avec un taux de dopage, pour ce faire il faudrait connaître beaucoup de paramètres avec précision tels que l'épaisseur locale de l'oxyde, la forme de la pointe, les conditions de préparation de l'échantillon ,etc..

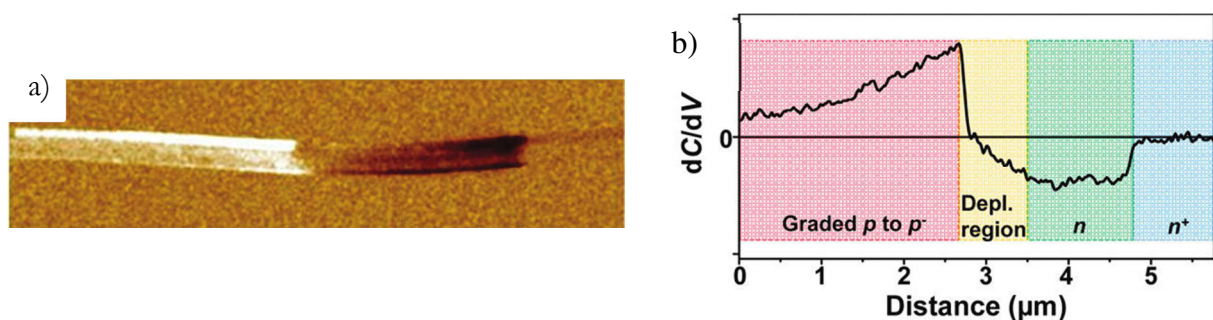


Figure I-29 : a) Mesures SCM d'un nanofil de silicium dopé présentant une jonction p-n c) profil de dC/dV moyenné sur la largeur du fil. [41]

Les principaux avantages de la techniques résident dans :

- La différenciation du type de dopage au sein d'un semiconducteur. Les dopages de type p et n fournissent en effet des variations de capacitance de signes opposés (Figure I-29 c).

- La dynamique est équivalente à celle des mesures électriques « massives », allant de 10^{15} - 10^{20} cm⁻³.

I.3.3.3.1.2 SSRM

La SSRM permet de mesurer la résistance d'un matériau au niveau local. Une différence de potentiel est appliquée entre la pointe et l'échantillon. Ensuite grâce à un amplificateur logarithmique (10 pA, 0,1 mA) de courant, la résistance locale de l'échantillon est mesurée. Cette technique est utilisée en mode contact, i.e. la pointe est physiquement en contact avec la surface. Cette technique emploie des pointes de silicium recouverte de diamant dopé bore. La pression appliquée sur la pointe est généralement assez élevée, ce qui a pour conséquence de détériorer le matériau ainsi que l'extrémité de la pointe. La résolution étant directement liée à la forme de la pointe, celle-ci tendra donc à se détériorer. La prise de contact sur les bords de l'échantillon peut aussi être délicate. Sur l'étude de nanofils il est parfois nécessaire de les encapsuler [123, 129, 130] ou de les connecter [131].

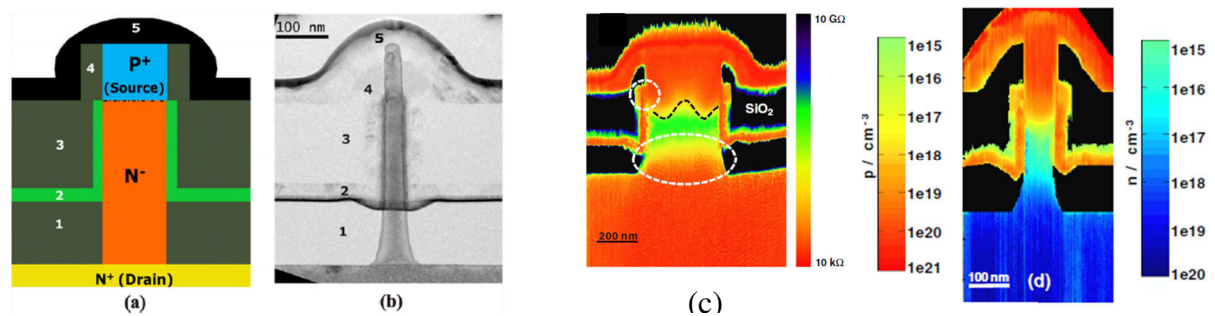


Figure I-30 : a) Représentation schématique d'un transistor à effet tunnel à base de nanofils b) image TEM du dispositif. (1 :oxyde, 2 : grille, 3 :masque de grille, 4 : isolant source grille, 5 : siliciure), c) cartographie de résistance d) cartographie de porteur de charges au sein du dispositif [132]

La résolution spatiale est inférieure à 10 nm [125] et peut atteindre 1nm, pour une dynamique allant de 5.10^{14} - 2.10^{21} cm⁻³ [129]. Cette technique ne permet pas de discerner les différents types de dopage de manière directe mais dépend du type de contacts électriques réalisés. Cependant en connaissant la position d'une jonction et sa direction, Schulze *et al.*[132] ont attribué les mesures de résistance aux différents types de porteurs

Des nanofils de silicium dopés au phosphore ont été étudiés [129, 133]. Les fils ont été encapsulés dans un matériau diélectrique (SOG). Grâce aux calculs pour différents types de dopages et d'échantillons de références connus, ils ont réussi à faire correspondre la résistance et le taux de dopage. Pouvant atteindre une limite basse de 10^{14} cm⁻³ (comparaison avec le matériau massif). Cette étude a permis de mettre en lumière l'effet de l'activation thermique, celle-ci se traduisant par une baisse de 80% de la résistance des fils.

La SSRM est une technique possédant une grande dynamique et une résolution spatiale nanométrique, dont les principaux inconvénients reposent sur la non différenciation directe des types de dopages et l'influence physique du passage de la pointe sur la surface.

I.3.3.3.1.3 KFM

Le KFM contrairement à la SSRM est une technique non destructive, car effectuée en mode dynamique (non contact ou contact intermittent). Il s'agit d'une microscopie à force électrostatique (EFM), reposant sur la mesure de la force électrique liée à la différence de potentiel (CPD) entre l'échantillon et la pointe. Cette différence est directement liée à la différence de travail de sortie entre la pointe et l'échantillon. Le KFM est une technique pouvant être effectuée à la fois sous atmosphère contrôlée (N₂ : gain de contraste par rapport à l'air) mais aussi sous vide.

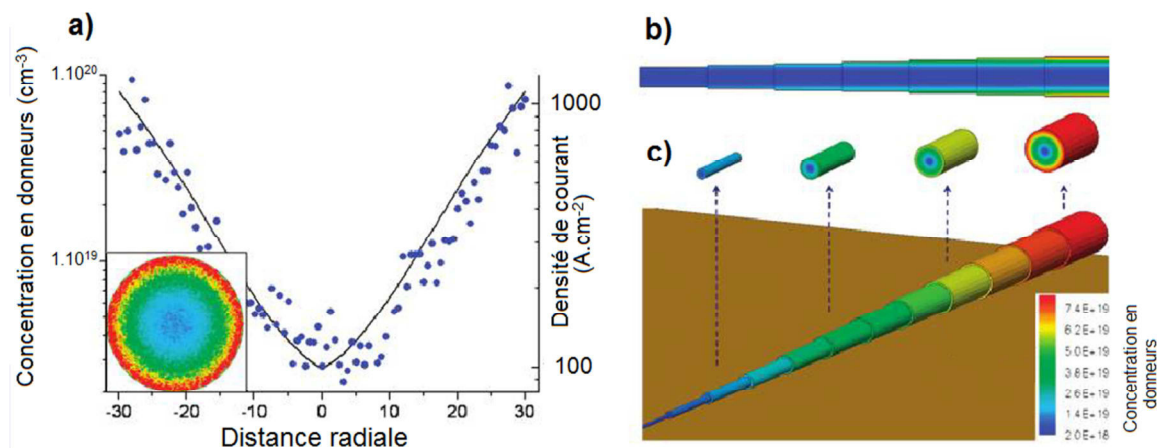


Figure I-31 : a) Profil de dopage suivant l'axe radial d'un fil de silicium dopé au phosphore (ligne pleine) et densité de courant simulée (points bleus). La densité de courant augmente en accord avec le profil de dopage. Distribution des dopants dans le nanofil en b) 2D et c) 3D. [134].

La préparation des échantillons pour le KFM est la même que pour une autre mesure en champ proche. Sous air il y a peu de contraintes. Sous vide, les contraintes sont liées aux traitements qu'aura subis l'échantillon et ne sont donc pas spécifique au KFM.

Koren *et al.* ont étudié intensivement les nanofils par KFM [134-137]. En utilisant cette méthode il leur a été possible de déterminer la concentration radiale en dopant [134] dans un nanofil de silicium par une gravure graduelle découvrant le cœur du fil. Ainsi comme le montre la Figure I-31, le dopage au sein des fils de silicium dopé au phosphore suivant une synthèse CVD (catalyseur or) n'est pas uniforme. Les dopants se concentrent sur les flancs du fil, amenant le dopage à des taux de $1.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ en surface et de $1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ au centre. Dans un article plus récent [137], ils ont continué cette étude pour proposer deux approches permettant d'obtenir une uniformité dans le dopage.

Dans le domaine du photovoltaïque, cette technique a été utilisée pour examiner la photo-réponse d'un fil cœur-coquille Si/TiO₂ sous illumination et dans le noir [138]. Ainsi il est possible d'observer la création de charge au niveau de la jonction. Il n'est néanmoins pas question de l'estimation du dopage dans cette thématique.

Pour résumer, Le KFM est une technique de surface possédant une résolution d'une dizaine de mV. Elle permet de déterminer précisément la variation de travail de sortie en surface d'un nanofil et donc par ce biais de remonter à des variations fines de dopage. Etant effectuée en mode intermittent elle n'a pas d'influence sur la surface de l'échantillon.

I.3.3.3.2 Techniques de spectroscopie électronique

I.3.3.3.2.1 Microscopie à nanosonde Auger. :

La microscopie à nanosonde Auger (SAM) est une technique de microscopie électronique reposant sur l'émission d'électrons Auger suite à l'excitation d'électrons de cœur par un faisceau électronique incident au sein d'un MEB. A l'heure actuelle aucune étude ne repose sur la mesure de taux de dopage en Auger sur des nanofils par la mesure du travail de sortie. Il est cependant possible de quantifier les concentrations en dopants si celles-ci sont supérieures à 1%. L'Auger possède une résolution latérale déterminée par la taille de la sonde électronique dont nous parlerons au chapitre suivant.

La mesure du travail de sortie par microscopie Auger a été étudiée par Niebelschutz *et al.* [139]. L'influence de la polarité du GaN sur ce travail de sortie a été mesurée par le déplacement en

énergie des différents pics Auger sur chacune des polarités de GaN avec une résolution de $20 \times 20 \text{ nm}^2$. Les différences de profondeur d'information (1 nm pour N et 2 nm pour Ga) rendent le signal de l'azote plus sensible à la surface et expliquent selon eux la différence de décalage en énergie du pic du gallium et du pic de l'azote. (cf. Figure I-32).

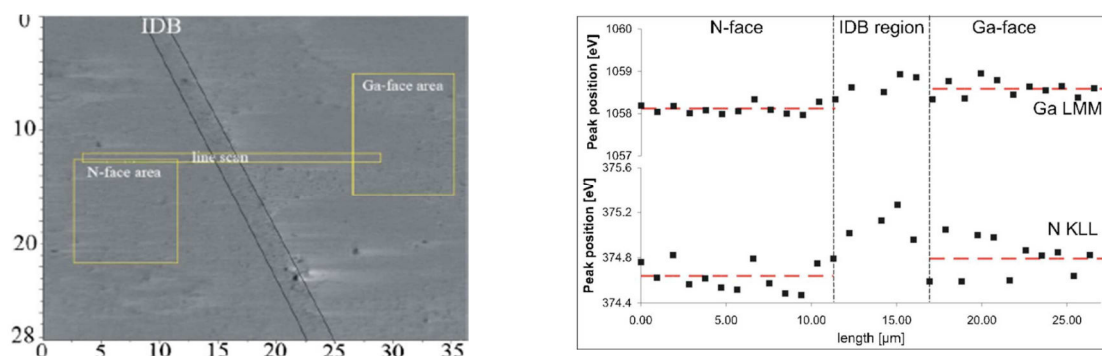


Figure I-32 : Image MEB de la mesure effectuée sur un échantillon possédant deux faces de GaN de polarité différente. Déplacement des pics Auger Ga LMM et N KLL en fonction des zones de polarité.

Imanishi [140] *et al.* se sont quant à eux intéressés aux différences de travail de sortie de TiO_2 d'orientation cristallographique différente. Contrairement à l'étude précédente, ils se sont penchés sur le décalage en énergie du seuil de photoémission des électrons secondaires. Ainsi, une différence de 70 mV a pu être observée entre les différentes orientations.

Enfin, Koren *et al.*, en parallèle des mesures KFM évoquées précédemment ont effectué des mesures par spectroscopie Auger pour déterminer la concentration en dopants (phosphore) dans un fil de silicium [137]. Ils obtiennent ainsi une valeur de $2,5 \cdot 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$ en surface de leur nanofils, mesure en accord avec les mesures réalisées en KFM.

I.3.3.3.2.2 XPEEM :

La microscopie de photoémission d'électrons XPEEM (x-ray photoelectron emission microscopy ou photoemission electron microscopy) est une technique locale de photoémission permettant de cartographier le travail de sortie ainsi que les énergies de liaison électroniques des niveaux de cœur et de valence.

L'étude de nanofils par XPEEM a été effectuée par Bailly *et al.* [141]. Cette étude a permis de mettre en évidence la présence de traces du catalyseur utilisé (or) lors de la croissance des nanofils. Cet or d'une épaisseur de l'ordre de 1,8 monocouche a été attribué à la diffusion de l'or sur les parois latérales du fil.

Lavayssière *et al.* [142] quant à eux, ont étudié des jonctions p-n planaires de silicium dopé ($n : 1,8 \cdot 10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$, $p : 1,4 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-3}$). Ces résultats montrent la différence de travail de sortie entre des zones de dopages différents avec des résolutions latérales de 70 nm et énergétiques de 0,1 eV. Les mesures montrent l'importance pour l'interprétation des travaux de sortie mesurés de la courbure de bande en surface occasionnée par la désoxydation partielle du silicium. L'effet de photovoltage sur la courbure de bande est également mis en évidence. Un positionnement précis de la jonction p-n dans ces structures n'est possible qu'en alignant simulation et mesure conjointes au seuil de photoémission et avec les niveaux de cœur Si2p [142].

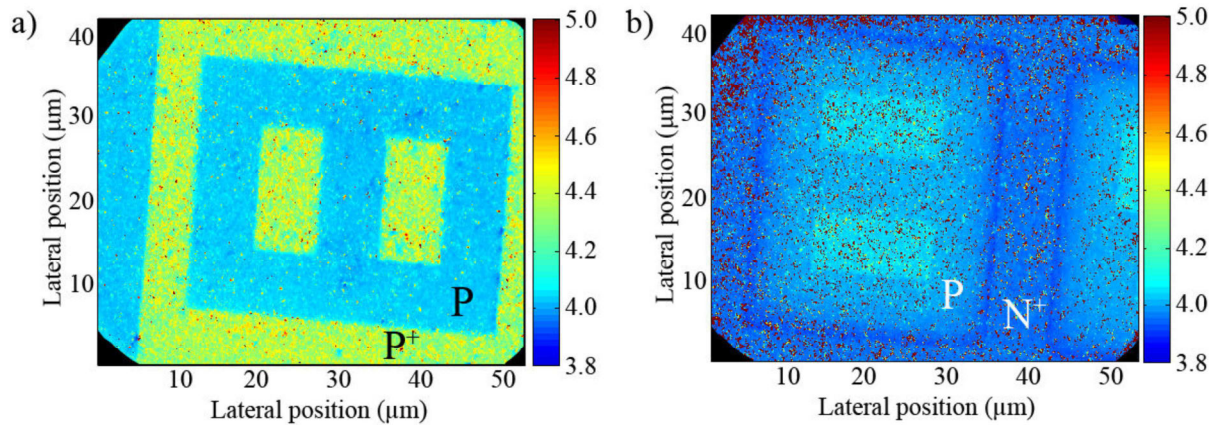


Figure I-33 : Cartographie du travail de sortie silicium dopé par XPEEM. Les zones de dopages différentes présentes des travaux de sortie distincts. [143]

Hjort *et al.* [144, 145], en étudiant le rendement en électrons secondaires de nanofils d'InP possédant un dopage n-i-n ont montré que les parties dopées n présentaient un meilleur rendement d'électrons secondaire. Cette variation de rendement permet d'estimer la variation de porteurs de charge entre deux parties dopées avec une résolution latérale d'une dizaine de nanomètres. Elle correspond à une différence de concentration de porteur d'un rapport 1,5. Par l'analyse de la largeur des ZCE, ils calculent une concentration de porteurs de $2.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ pour les zones non dopées. Par mesures électriques des zones dopées, le taux de dopage mesuré est de $1.10^{19} \text{ cm}^{-3}$. L'inconvénient de ces mesures repose sur l'absence de quantification, seule une estimation par rapport à des études effectuées sur silicium a été donnée.

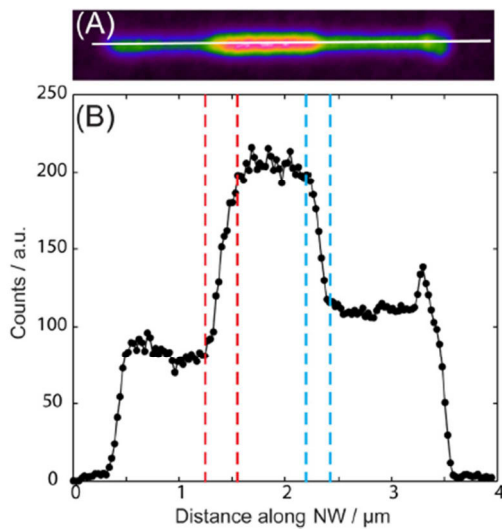


Figure I-34 : Rendement en électrons secondaire d'un nanofil d'InP a) image en électrons secondaires, b) profil de rendement d'électrons secondaires (les traits en pointillés définissent les zones de charges d'espaces).

L'XPEEM permet par ailleurs de contrôler la chimie de surface lors d'une analyse et n'engendre pas de détérioration de la surface. La résolution spatiale de l'ordre de plusieurs dizaines de nanomètres est suffisante pour l'étude de fils dont le diamètre dépasse les 100 nm. De plus cette méthode plein champ contrairement aux méthodes de champ proche ou Auger à balayage permet des acquisitions de données au seuil de photoémission extrêmement rapides.

Les études XPEEM complètes sur des nanofils individuels corrélant le travail de sortie local aux états chimiques en surface sont encore assez rares.

I.4 Conclusion :

Comme nous l'avons vu la caractérisation est une problématique fondamentale pour les structures filaires dans les nouvelles technologies de l'énergie, la microélectronique, le photovoltaïque, etc. Les structures filaires possèdent des caractéristiques propres et ne peuvent pas être comparées directement au matériau massif. Le dopage dans les fils peut aussi être différent par rapport aux couches minces en termes de distribution et de mobilité de porteurs.

Ce dopage dicte le comportement des dispositifs et sa connaissance précise permet de prédire les modes de fonctionnement d'un objet. Plus les dimensions physiques se réduisent plus ce dopage devient difficile à mesurer. Pour les structures filaires, les effets de surface seront à l'origine d'interprétations des résultats pouvant amener à la sous-estimation des taux de dopages. Toutes les méthodes ont leurs faiblesses et leurs forces. Les méthodes électriques par exemple, les plus couramment employées, possèdent des possibilités d'erreur d'interprétation liées à la présence de contacts métalliques. La Table 1 ci-après résume les caractéristiques de différentes méthodes développées dans ce chapitre.

Comme nous l'avons vu, Le dopage a des influences directes sur la caractéristique physicochimique qu'est le travail de sortie. Le travail de cette thèse va donc se concentrer sur la détermination de l'hétérogénéité du dopage dans nanofils par le biais de l'étude de ce travail de sortie. Cette hétérogénéité, qu'elle soit radiale ou axiale sera résolue latéralement, avec une résolution énergétique nous permettant d'apporter des informations sur le taux de dopage des fils. Les techniques principales retenues pour la détermination du dopage dans le cadre de cette thèse sont l'XPEEM, le KFM, la SCM et en techniques de support le ToF-SIMS et l'Auger.

Table 1 : Comparaison des différentes techniques de mesure du dopage dans des matériaux semi-conducteurs

		Résolution latérale (nm)	Dynamique (at.cm ⁻³)	Quantification	Sensibilité aux dopants actifs	Préparation	Ref.
Electriques	Quatre pointes	Aucune	10 ¹⁵ -10 ²¹	Oui	Oui	Contacts	[66, 88, 89]
	Impédance électrochimique	Aucune	10 ¹⁵ -10 ²⁰	Oui	Oui	Cellule électrochimique	[93], [92]
	EBIC	30	10 ¹⁸ -10 ²⁰	Oui	Oui	Contacts	[23]
	Photoconductance	2000	10 ¹⁹ -NA	Non	Oui	Résonateur	[98]
Ioniques	ToF-SIMS	200	10 ¹⁵ -10 ²¹	Oui	Non	Surface	[106, 107]
	ATP	0,5	10 ¹⁷ -10 ²¹	Oui	Non	Pointe ATP	[102] [110]
Optiques	Raman	1000	10 ¹⁷ -10 ²⁰	Limitée	Oui	Aucune	[114]
	Photoluminescence	1000	10 ¹⁷ -10 ²⁰	Limitée	Oui	Aucune	[17, 93]
	Cathodoluminescence	10	10 ¹⁵ -10 ²⁰	Limitée	Oui	Aucune	[20] [57]
TEM	Holographie électronique	10	10 ¹⁸ -10 ²⁰	Oui	Oui	TEM	[119]
Champ proche	SCM	10	10 ¹⁵ -10 ²⁰	Limitée	Oui	Surface	[41, 124]
	SSRM	20	10 ¹⁵ -10 ²⁰	Oui	Oui	Surface	[127, 131]
	KFM	30	10 ¹⁵ -10 ²⁰	Limitée	Oui	Surface	[132-135]
Electroniques	Auger	5	10 ²⁰ -10 ²²	Oui	Non	Surface	[137]
	XPEEM	50	10 ²⁰ -10 ²²	Oui	Oui	Surface	[140]

Chapitre II Techniques locales d'analyse pour la caractérisation de fils semi-conducteurs dopés.

Les structures filaires représentent un défi technologique. Nous l'avons vu, leurs caractéristiques morphologiques obligent à repenser les voies de synthèse mais aussi de caractérisation. Fabriquer des dispositifs microélectroniques, optoélectroniques, photovoltaïques utilisant ces objets impose un contrôle de leurs propriétés électroniques et chimiques de surface. Pour ce faire, nous avons choisi d'étudier les potentialités de deux techniques locales sensibles à la surface : la microscopie par photoémission d'électrons (XPEEM) et les méthodes de champ proche électriques (SCM et KFM). Grâce à ces méthodes, nous allons mesurer les propriétés électroniques de surface de nanofils et de microfils individuels. Effectuer les études en parallèle nous permet de comparer les informations fournies par ces méthodes.

La photoémission effectuée au sein d'un spectromicroscope, le **NanoESCA**, apporte des informations locales, d'une part d'ordre chimique, d'autre part relatives au travail de sortie. Les analyses champ proche (AFM, KFM et SCM) faites sous environnement contrôlé (N_2) avec le microscope AFM **Dimension 3100A**, nous apportent des informations topographiques et surtout de conductance et de différence de potentiel de contact nous permettant de remonter au dopage. Des mesures complémentaires sont effectuées par nano-sonde Auger et ToF-SIMS pour enrichir la discussion. La microscopie par nanosonde Auger (Phi-700Xi) offre ainsi des informations élémentaires à une résolution décannanométrique tandis que le ToF-SIMS offre des informations élémentaires 3D. Ces deux méthodes permettent de consolider les conclusions tirées des mesures en champ proche et en photoémission.

Au cours de ce travail, certaines difficultés techniques ont dû être levées. La morphologie des microfils est en effet contraignante dans la mise en œuvre des méthodes choisies. Dans ce chapitre nous verrons l'influence de la topographie d'un fil sur l'information récoltée en photoémission et en champ proche. Les solutions techniques sur la tenue mécanique des fils sur le substrat sont développées dans le Chapitre 3.

II.1 XPEEM

La spectromicroscopie par émission de photoélectrons X (XPEEM pour **X**-ray **P**hoto**E**lectron **E**mission **M**icroscopy) est une technique d'analyse de surface combinant la spectroscopie de photoélectron (PES ou XPS) et la microscopie d'émission de photoélectrons (PEEM) qui est une technique d'imagerie *plein champ*.

Au cours de cette thèse, les mesures PEEM ont été effectuées à l'aide d'un spectromicroscope à rayons X, le NanoESCA. Développé conjointement au début des années 2000 par les sociétés

Omicron Nanotechnology GmbH et Focus GmbH (Allemagne), le spectromicroscope du CEA de Grenoble, installé en 2006, est le tout premier instrument de type NanoESCA mis en œuvre au monde. Il regroupe dans le même instrument une colonne d'optique électronique entièrement électrostatique (le PEEM) ainsi qu'un double analyseur d'électrons hémisphérique permettant le filtrage en énergie des images PEEM.

II.1.1 Spectroscopie de photoélectrons

II.1.1.1 Principes physiques

II.1.1.1.1 Description générale

La spectroscopie de photoélectrons est une technique expérimentale dont le principe fondamental a été découvert par Hertz en 1887[146]. Soumis à une illumination d'énergie $h\nu$ supérieure à son travail de sortie, un matériau émet des électrons. Cet effet dit « photoélectrique » a été expliqué en 1905 par Einstein en invoquant la nature discrète de l'énergie lumineuse [147].

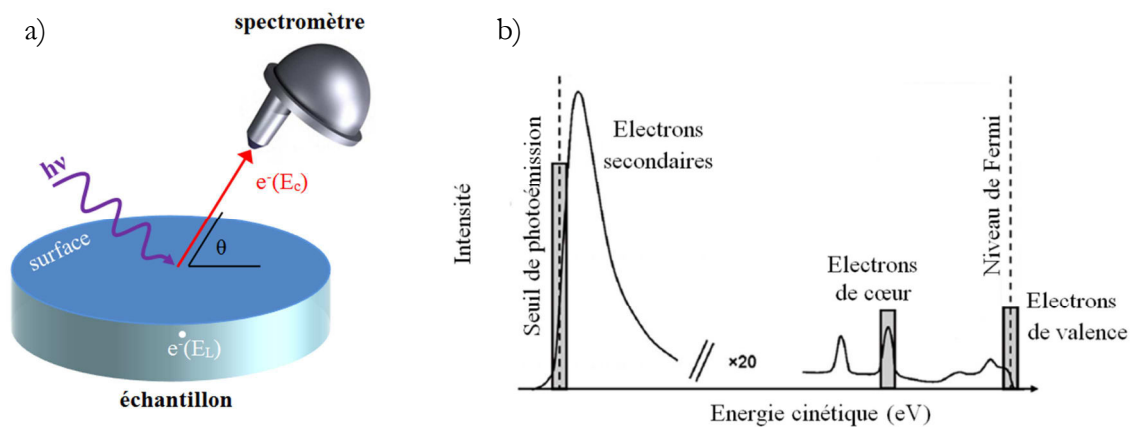


Figure II-1 : a) Représentation simplifiée d'une expérience de photoémission et b) allure générale d'un spectre de photoémission.

Aujourd'hui la spectroscopie de photoélectron (PES) est un nom générique donné à une variété de techniques reposant toutes sur l'émission d'électrons par un matériau sous illumination X (XPS) ou UV (UPS), dont nous rappelons l'essentiel dans les paragraphes suivants.

Dans une expérience de photoémission (représentée schématiquement en Figure II-1 (a)), un faisceau monochromatique X ou UV d'énergie $h\nu$ supérieure au travail de sortie Φ du matériau illumine la surface de l'échantillon ; il provoque l'éjection dans le vide, d'un photoélectron d'énergie de liaison E_L dans le matériau, et qui acquiert l'énergie cinétique E_c dans le vide. La relation de conservation de l'énergie permet d'écrire :

$$E_c = h\nu - E_L - e\Phi \quad (II-1)$$

L'énergie d'excitation étant connue, la mesure, par le spectromètre, de l'énergie cinétique du photoélectron permet de déterminer E_L . En pratique, l'échantillon est en *contact électrique* avec le spectromètre, et c'est une énergie cinétique E_c' qui est effectivement mesurée, dépendant seulement du travail « de sortie » du spectromètre Φ_s :

$$E'_C = E_C - e(\Phi - \Phi_s) = h\nu - E_L - e\Phi_s \quad (II-2)$$

L'annexe A donne plus de détails sur les aspects de la mesure des énergies en photoémission.

Les points essentiels, à ce stade, pour la problématique développée dans cette thèse, sont que :

- L'énergie de liaison E_L est caractéristique de l'atome émetteur et du niveau électronique concerné,
- Elle est référencée au *niveau de Fermi* commun de l'échantillon et du spectromètre,
- Le travail de sortie de l'échantillon est une grandeur accessible par l'expérience.

La Figure II-1b représente un spectre de photoémission schématique, on distingue les trois types d'électrons observés en spectroscopie de photoélectron : les électrons secondaires, de cœur et de valence qui seront développés en II.1.1.1.3.

II.1.1.1.2 *Modèle en trois étapes et paramètres d'intérêts*

Le processus de photoémission est un mécanisme quantique complexe se déroulant en une étape unique. La complexité de ce modèle d'un point de vue quantique a donné lieu à l'introduction d'un modèle permettant de décrire formellement ce processus, le modèle en trois étapes. Ce modèle énoncé en 1964 par Berglund and Spicer [148] offre une compréhension plus aisée des phénomènes ayant cours dans le matériau.

- Photo-excitation d'un électron dans le solide : L'ionisation de l'atome par les photons résulte de la photo-excitation d'un électron depuis un niveau électronique occupé ; ce processus est soumis à une certaine probabilité déterminée par la **section efficace de photo-ionisation σ** (exprimée en MBarns et homogène à une surface quasi-atomique).
- Transport de l'électron vers la surface : Le photoélectron est transporté au sein du matériau jusqu'à la surface, avec ou sans pertes d'énergie. On définit le **libre parcours moyen inélastique** (noté λ) comme la distance moyenne parcourue entre deux collisions inélastiques consécutives. Il détermine la profondeur d'analyse (voir plus bas).
- Echappement de l'électron dans le vide : A la surface du matériau, l'électron perd une quantité d'énergie supplémentaire $e\Phi$ et est détecté par le spectromètre (voir Annexe). La **pression résiduelle** réduite dans le spectromètre ($<10^{-9}$ mbar), minimise les diffusions inélastiques supplémentaires dans leur trajet vers le détecteur et garanti la stabilité chimique de la surface pendant la durée de l'analyse.

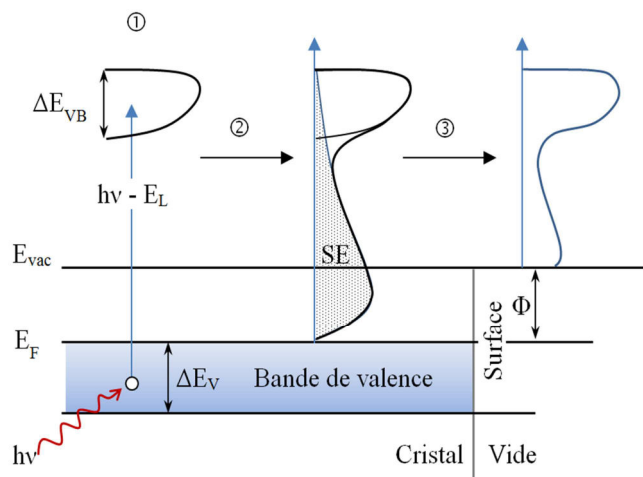


Figure II-2 : Illustration du modèle de photoémission à trois étapes dans un métal en UPS (d'après [73]). ① Excitation d'un électron ② transport jusqu'à la surface avec génération d'électrons secondaires correspondants et ③ franchissement de la surface et échappement dans le vide.

Section efficace de photo-ionisation σ

La section efficace dépend du type de matériau, du niveau de cœur considéré ainsi que de l'énergie des photons incidents. Lors de nos mesures, nous utiliserons comme valeur pour les sections efficaces, les valeurs théoriques atomiques tabulés par J.J. Yeh *et al.* [149, 150]

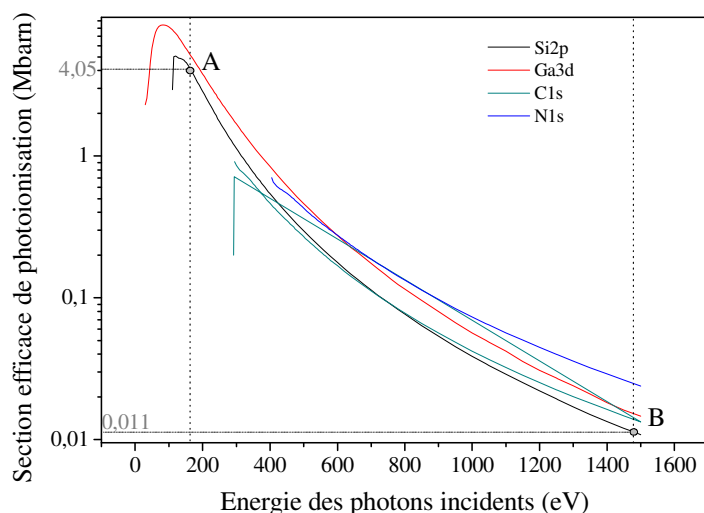


Figure II-3 : Section efficace de photoionisation du Si2p, Ga3d, N1s, C1s. Les points A et B représentent les sections efficaces de photoionisation du Si2p, A : sous illumination X synchrotron à $h\nu=160$ eV et B : excitation $AlK\alpha_1$ de laboratoire à $h\nu=1486,7$ eV.

II.1.1.1.3 Spectre de photoémission

Lors de l'acquisition d'un spectre, un multiplicateur d'électrons fournit un signal proportionnel à l'intensité d'électrons émise par l'échantillon et amplifié. On obtient ainsi, après analyse de l'énergie des électrons, un spectre d'intensité en fonction de l'énergie cinétique des électrons récoltés. La Figure II-4 représente l'allure typique d'un spectre de photoémission qu'il est possible d'obtenir par excitation UV (UPS) et X (XPS). L'UPS apporte essentiellement des informations sur les états de valence et les états près du niveau de Fermi. En XPS, les énergies d'excitation plus importantes donnent accès aux niveaux de cœur.

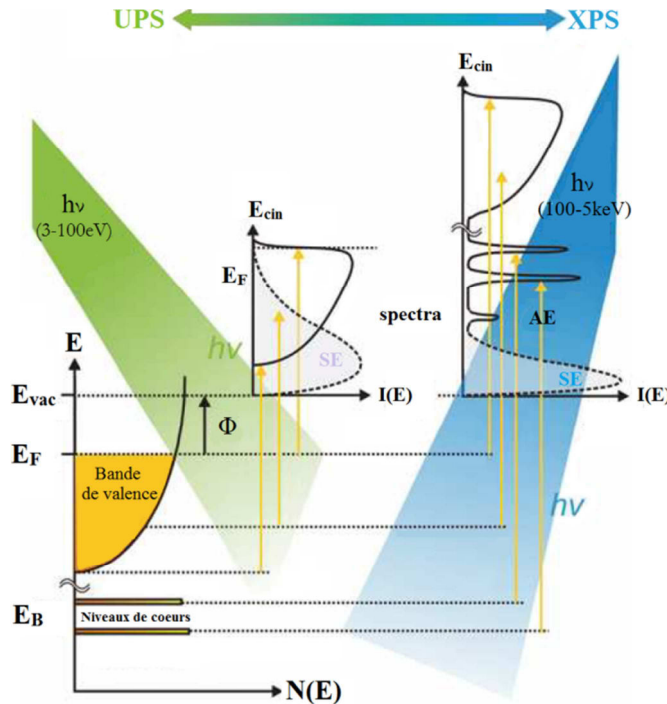


Figure II-4 : Processus de photoémission et spectre d'énergie résultant en XPS et UPS. Les énergies en UPS sont insuffisantes pour observer les niveaux de cœur. (AE : électrons Auger, SE : électrons secondaires.)

- Les électrons secondaires, dont le maximum de ces électrons possède les énergies cinétiques les plus faibles. Ils sont la résultante des collisions inélastiques des électrons dans le matériau. La mesure du seuil de photoémission de ces électrons secondaires va renseigner sur le travail de sortie de la surface
- Les électrons de cœur correspondent aux orbitales atomiques d'un élément donné. Comme nous le verrons par la suite, l'énergie de liaison des électrons de cœur est sensible à l'environnement chimique et structural de l'atome et dans un semi-conducteur aux propriétés électroniques de surface (comme la courbure de bande).
- Les électrons de valence enfin, ont une énergie cinétique maximale car émis des états proches du niveau de Fermi. Dans le cas des semi-conducteurs l'analyse près du niveau de Fermi va contribuer à l'étude de la courbure de bandes en surface.

II.1.1.2 Aspects pratiques de l'analyse

II.1.1.2.1 Profondeur d'analyse

Les électrons excités et transportés vers la surface du matériau peuvent être affectés par des collisions élastiques et inélastiques. Les interactions inélastiques (avec perte d'énergie) vont définir la profondeur d'analyse des expériences de photoémission (notion de libre parcours moyen).

- Le libre parcours moyen inélastique (IMFP pour inelastic mean free path) est défini comme la distance moyenne parcourue par une particule entre deux collisions inélastiques consécutives. Cette distance notée λ est fortement dépendante du milieu dans lequel se déplace l'électron ainsi que de l'énergie cinétique de la particule considérée. Plusieurs modèles peuvent être utilisés pour calculer ce libre parcours moyen. Parmi ces modèles, l'un des plus utilisés, proposé par Tanuma Powell and Penn [151] (TPP-2M), utilise un algorithme (dérivé d'IMFP calculés d'après des données optiques) pour calculer le libre parcours moyen :

$$\lambda = \frac{E}{E_p^2 [\beta \ln(\gamma E) - (C/E) + (D/E^2)]} \quad (II-3)$$

où E est l'énergie cinétique de l'électron considéré en eV, E_p l'énergie des plasmons et β , γ , C , D sont des paramètres ajustables. La Figure II-5 montre l'évolution de l'IMFP avec l'énergie cinétique et les valeurs associées, pour des photoélectrons traversant du silicium. En particulier, nous notons les valeurs très faibles (typiquement de quelques nanomètres au plus) de l'IMFP. Dans le cas des hautes énergies cinétiques le libre parcours moyen s'exprime en \sqrt{E} et E^{-3} pour les basses énergies (40-60 eV)

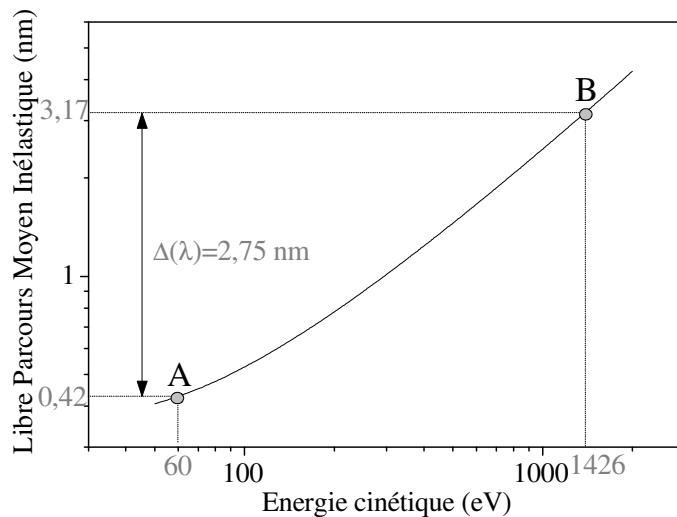


Figure II-5 : Libre parcours moyen en fonction de l'énergie cinétique des photoélectrons émis dans du silicium. Les points A et B correspondent respectivement aux libres parcours moyens des électrons de cœur Si2p, A : sous illumination synchrotron à $h\nu=160$ eV et B : excitation AlK α_1 de laboratoire à $h\nu=1486,7$ eV.

- Profondeur d'analyse

Il a été démontré théoriquement grâce à des simulations Monte Carlo [152] et confirmé expérimentalement que l'intensité d'électrons émis d'un matériau sans perte d'énergie suit une loi de décroissance exponentielle représentée Figure II-6. L'expression de l'intensité du signal en fonction de la profondeur d au sein du matériau s'exprime alors :

$$I(d) = I_0 e^{\left(-\frac{d}{\lambda \sin \theta}\right)} \quad (II-4)$$

où I_0 est l'intensité du pic, λ le libre parcours moyen et θ l'angle d'émission.

Ainsi dans une configuration d'émission normale ($\theta=0^\circ$), 95% de l'information collectée provient d'une région allant de la surface jusqu'à environ 3λ de profondeur. Mais, suite à la distribution en profondeur exponentielle de l'intensité, c'est la première couche sous la surface d'épaisseur $\lambda \sin \theta$ qui contribue le plus au signal (pour 63%).

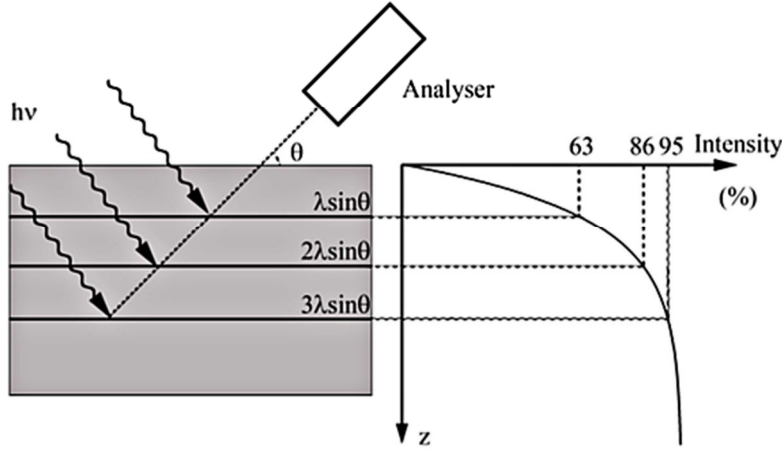


Figure II-6 : Contribution relative de différentes couches d'épaisseur $\lambda \sin \theta$ à l'intensité du signal [73] .

- Modulation de la profondeur d'analyse

L'énergie cinétique des électrons intervient dans l'expression du libre parcours moyen inélastique. Par conséquent la modification de l'énergie d'excitation modifie l'énergie cinétique de l'électron et donc de ce fait son libre parcours moyen. En modulant l'énergie cinétique on peut alors augmenter dans la réponse du signal la contribution des atomes de surface ou de volume.

II.1.1.2.2 *Résolution en énergie*

La résolution énergétique en spectroscopie de photoélectrons s'exprime par :

$$\Delta E_{tot} = \sqrt{\Delta E_{ph}^2 + \Delta E_{an}^2 + \Delta E_n^2 + \Delta E_{th}^2} \quad (II-5)$$

où ΔE_{ph} correspond à la largeur spectrale de la source de photons, ΔE_{an} la résolution énergétique de l'analyseur, ΔE_n la largeur naturelle du niveau de cœur considéré (85 meV pour Si2p) et ΔE_{th} est l'élargissement thermique (Si2p : 3,4kT, 85 meV à température ambiante, Au : 4,8kT).

En XPS de laboratoire, la largeur spectrale de la source d'illumination (Al $K\alpha_1$ monochromatique) est de $\Delta E_{ph}=260$ meV, la résolution énergétique de l'analyseur proche de 200 meV. Dans ces conditions la largeur spectrale de la source est le facteur limitant dans la résolution totale de la mesure, cette résolution atteint $\Delta E_{tot} \sim 300$ meV souvent relâché à 400-600 meV pour des raisons d'amélioration du rapport signal/bruit. Ainsi, dans ces conditions, de faibles déplacements chimiques tels que ceux liés à des effets de second-voisins ne peuvent pas être différenciés.

II.1.1.3 *Déplacements de niveaux de cœur dans les semi-conducteurs*

Les énergies des différents niveaux de cœur peuvent être influencées par différents facteurs. Ces variations d'énergie de liaisons peuvent être distinguées suivant deux groupes, l'état initial et l'état final. L'état initial avant la photoémission est déterminé par l'environnement chimique et structural de l'atome étudié, l'état final est lié aux interactions entre le photoélectron et l'ensemble des électrons présent dans le matériau.

II.1.1.3.1 *Déplacement chimique :*

L'attrait majeur de la spectroscopie XPS est la possibilité d'avoir accès aux types de liaisons chimiques d'un élément dans un matériau. Les positions des niveaux de cœur dépendent en effet de l'état des électrons de valence d'un atome. La modification du potentiel d'un atome et de la charge locale induisent un déplacement de l'énergie de liaison des pics de niveau de cœur, ce décalage est appelé déplacement chimique.

L'énergie d'un électron de niveau de cœur est déterminée par le potentiel attractif du noyau et l'interaction répulsive de Coulomb avec l'ensemble du nuage électronique. L'énergie de liaison peut être reliée à la charge effective par l'équation suivante :

$$E_L = E_L^0 + ke + qV \quad (II-6)$$

E_L représente l'énergie de liaison du niveau de cœur considéré, E_L^0 est une énergie de référence, k une constante, e la charge de valence de l'atome et V le potentiel lié aux atomes voisins. Le changement d'environnement chimique engendre une réorganisation des électrons de valence. Les différents potentiels électroniques et atomiques se trouvent modifiés et conduisent au décalage de l'énergie de liaison des niveaux de cœur. Considérons deux composés A et B de charges respectives e_A et e_B , le déplacement chimique s'écrit alors [73] :

$$\Delta E_{Lch} = K_c(e_A - e_B) + q\Delta V \quad (II-7)$$

II.1.1.3.2 Cas des semi-conducteurs :

Dans le cas des semi-conducteurs trois autres effets viennent modifier les énergies de liaison mesurées. Premièrement, la variation du niveau de Fermi, dont la position dans le gap dépend du type et du niveau de dopage. En second lieu la courbure de bandes en surface, conséquence de la présence d'une zone de déplétion de charges à la surface du matériau liée à des états de surface dans le gap. Enfin, un phénomène extrinsèque lié à l'illumination du matériau, le photovoltage de surface (SPV). Ainsi, la variation d'énergie de liaison à la surface d'un semi-conducteur s'écrit comme la somme de ces différentes variations:

$$\Delta E_L = \Delta E_F + \Delta E_{BB} + \Delta E_{SPV} + \Delta E_{Lch} \quad (II-8)$$

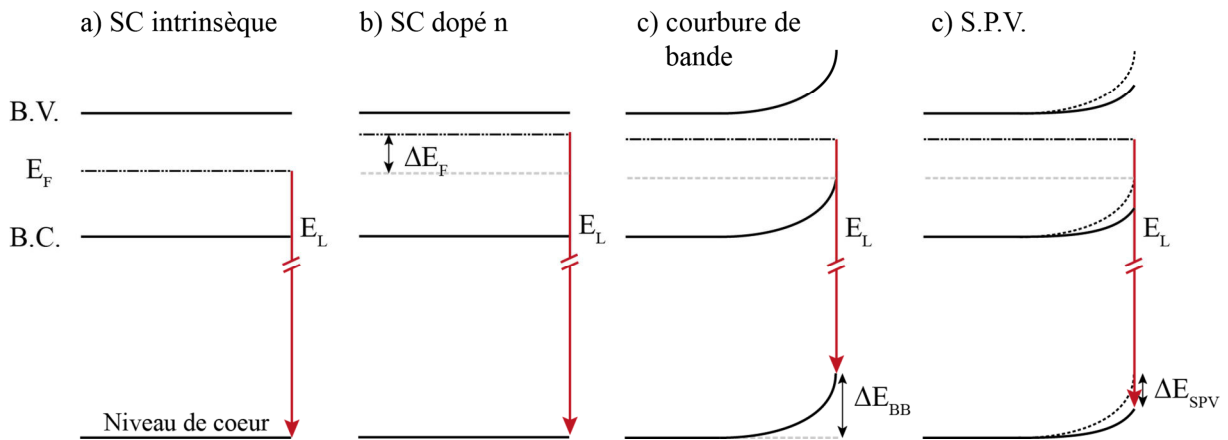


Figure II-7 : Diagramme schématique des différentes contributions influant sur l'énergie de liaison d'un niveau de cœur

- Déplacement du niveau de Fermi :

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent le niveau de Fermi est dépendant du taux de dopage dans le matériau. L'expression de la position du niveau de Fermi en fonction de la concentration de dopant (I.2.1.1.3) est logarithmique, la sensibilité de la mesure est donc constante entre deux décades de dopage.

- Courbure de bande :

La région où sont créées les charges compensant les charges de surface est appelé zone de déplétion. Cette zone s'étend généralement sur plusieurs dizaines de nanomètres (Reshchikov *et al.* [153]) dans le cas de dopages modérés. La profondeur d'information obtenue en XPS ne permet alors pas de sonder au-delà. Dans le cas de fort dopage ($>10^{19} \text{ cm}^{-3}$), cette ZCE peut se réduire à quelques nanomètres et la profondeur de sonde peut offrir la possibilité de sonder en condition de bandes plates.

- Photovoltage de surface :

Le photovoltage de surface correspond à la modification du potentiel de surface à la suite de l'illumination de l'échantillon [154]. Un flux intense de photons peut générer des paires électrons-trous par des transitions bande à bande ou par la libération de porteurs piégés par des transitions pièges vers bandes. Le champ électrique dans la ZCE conduit les porteurs majoritaires à diffuser vers le volume du matériau et les porteurs minoritaires à rester piégés en surface, ce qui a pour conséquence de réduire la courbure de bande.

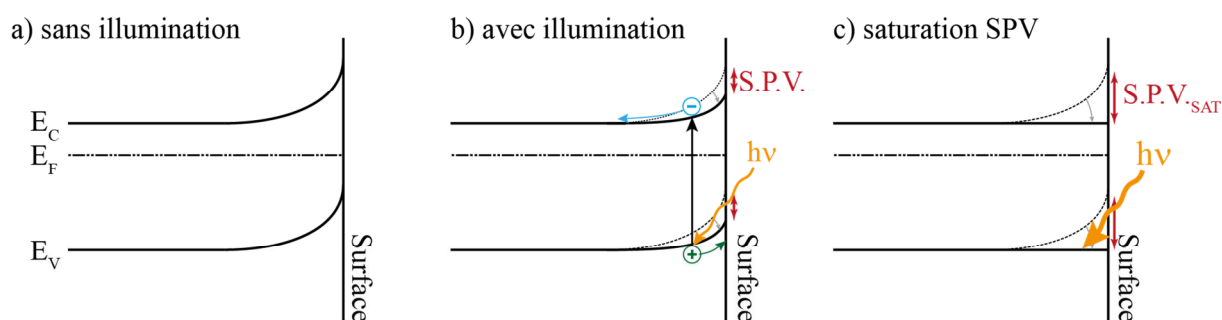


Figure II-8 : Diagramme de bande schématisant l'effet du photovoltage de surface. a) courbure de bande dans un semiconducteur de type n, b) absorption de photon amenant à l'aplatissement partiel de la courbe de bande, c) saturation du photovoltage de surface conduisant à la condition de bande plate.

II.1.2 PEEM

La spectroscopie XPS est une technique en général dépourvue de résolution latérale, cela fait d'elle une technique limitée pour l'étude de nano et microstructures. Parmi les différentes méthodes d'imagerie XPS existantes, nous privilégions le PEEM pour sa résolution spatiale supérieure aux autres techniques (Tableau II-1 p. 60) et présentant la plus grande versatilité (imagerie chimique, travail de sortie, micro-XPS).

II.1.2.1 PEEM : un microscope à émission de photoélectrons

II.1.2.1.1 Généralités

Le PEEM est un microscope plein champ à émission d'électrons. L'échantillon est la source des électrons émis contrairement aux microscopies électroniques telles que le STEM ou le MEB. En tant que technique plein champ aucun balayage de la surface par le faisceau n'est nécessaire. La

totalité du champ de vue de l'échantillon est imagée simultanément, permettant des gains de temps conséquents surtout en ce qui concerne l'imagerie XPS. Par ailleurs, le potentiel d'extraction très élevé (typiquement 12 kV) utilisé dans l'optique fait que le plan objet effectif est situé derrière l'échantillon, comme expliqué sur la figure suivante.

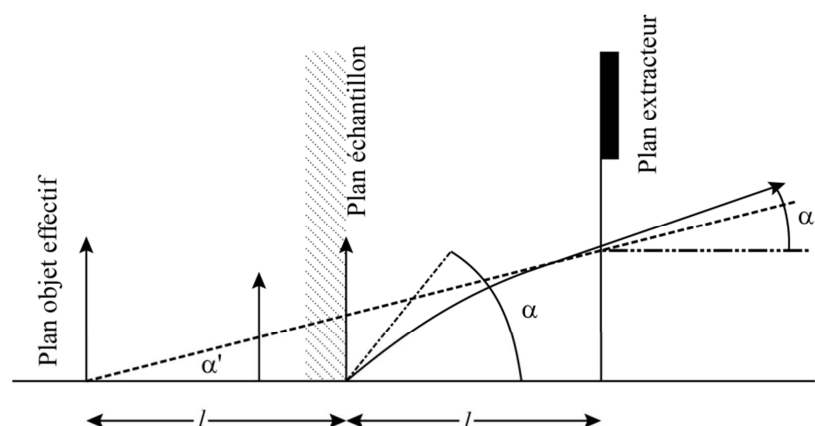


Figure II-9 : Optique de colonne PEEM, l'électron quitte la surface avec un angle α par rapport à la normale de la surface/ axe optique, il est accéléré suivant une trajectoire parabolique vers la lentille objective. Cette trajectoire incurvée est équivalente au transfert de l'objet vers une position objet virtuel.

D'un point de vue historique, la première image PEEM a été obtenue par Brüche [155] dans les années 1930 sur des échantillons présentant des motifs millimétriques. Les principales avancées sur cette technique ont surtout eu lieu dans les années 60 avec les innovations sur les optiques électroniques et les systèmes sous ultravide construit par les groupes de Bauer et de Rempfer. Vers la fin des années 80 les systèmes PEEM présentaient des résolutions de l'ordre de 50 nm [156].

II.1.2.1.2 Description d'une colonne optique

Au sein d'un PEEM, une lentille cathodique est nécessaire car les électrons émis de la surface possèdent de faibles énergies (1-100 eV). Ces faibles énergies sont à l'origine d'une grande distribution angulaire et énergétique des électrons, ce qui est une source de dégradation de la résolution latérale à cause des aberrations chromatiques et sphériques. La colonne est composée généralement de deux parties : une région d'immersion et une région de focalisation.

La région d'immersion entre les échantillons et l'anode permet la collection des électrons suivant un grand angle solide dans un champ d'accélération plan entre l'échantillon et la lentille extractrice (anode). L'amplitude du champ d'immersion à la surface de l'échantillon (environ 10 kV/mm dans cette région) détermine la résolution latérale du PEEM.

Les électrons ainsi accélérés atteignent ensuite la région de focalisation où leurs ouvertures angulaires se trouvent réduites. Dans cette région un champ électrostatique ou magnétique suivant le type de colonne refocalise les électrons en limitant les aberrations.

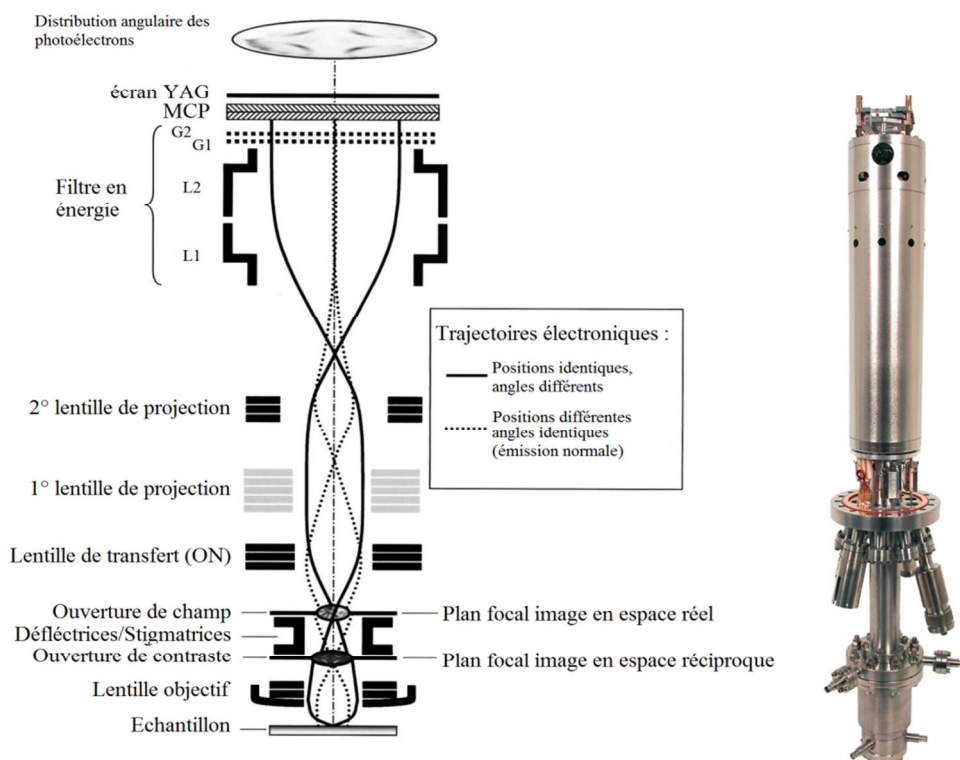


Figure II-10 : Colonne PEEM possédant un filtre en énergie en amont du détecteur. Sont représentées les trajectoires électroniques d'électrons venant de position identique mais d'angles différents (espace réciproque) et les trajectoires d'électrons venant de positions différentes mais d'angles identiques (espace réel), et colonne PEEM de l'IS-PEEM de Focus GmbH.

En espace réel une image se forme ainsi : la deuxième lentille de déflexion compense le défaut d'alignement entre l'échantillon et l'axe optique de la colonne. Un stigmatiseur octopolaire compense le stigmatisme axial. Suit un jeu d'ouvertures de contraste situé dans le plan focal image permettant de réduire les aberrations chromatiques et sphériques et par conséquent d'augmenter la résolution spatiale des images. Un diaphragme de champ (ou iris) dans le premier plan intermédiaire image permet de sélectionner une aire pour la microspectroscopie ou l'imagerie en espace réciproque. Ensuite, un jeu de lentille de projection agrandit la première image intermédiaire soit directement sur le multiplicateur d'électron si le filtre en énergie est éteint (PEEM direct), soit sur le plan objet d'une lentille de Fourier. Cette lentille convertit la dernière image en image angulaire nécessaire pour la transmission de l'image à travers le filtre en énergie sans aberration. Des lentilles de déflexion corrigent un possible défaut d'alignement léger et permet de centrer l'image sur la fente d'entrée de petite taille du filtre en énergie.

II.1.2.2 Spécificités du PEEM

Un microscope PEEM se distingue des microscopes électroniques classiques (MEB, TEM) par ses spécificités pouvant être regroupées suivant trois aspects.

- La microscopie d'émission. Le PEEM utilise des électrons possédant une énergie relativement faible (comparée au TEM), possédant une large distribution angulaire et énergétique. Les différentes aberrations (voir II.1.2.4.2 p.56) jouent un rôle important dans la définition de la résolution spatiale. L'utilisation d'ouvertures de contraste permet de gagner en résolution au détriment de la transmission du microscope.
- L'excitation par une source de lumière permet un plus grand degré de liberté dans le choix de la source en terme d'énergie (UV, VUV, rayons X) et de polarisation. Elle permet aussi la définition d'une structure temporelle d'excitation permettant l'étude de

phénomènes dynamiques par l'emploi de sources laser pulsées (femtoseconde [157, 158]) ou de synchrotron.

- Des mécanismes de contraste uniques liés à :
 - La distribution élémentaire et les états chimiques correspondant.
 - Les propriétés électroniques en espace réel (travail de sortie [159, 160] mais aussi en espace réciproque (cartographie de la structure de bande en 2D) [161, 162].
 - Les propriétés optiques, par l'étude des plasmons [163, 164]
 - La topographie de surface (origine physique et électrique) (cf. Figure II-11)
 - La polarisation et la magnétisation (système magnétique [165, 166])

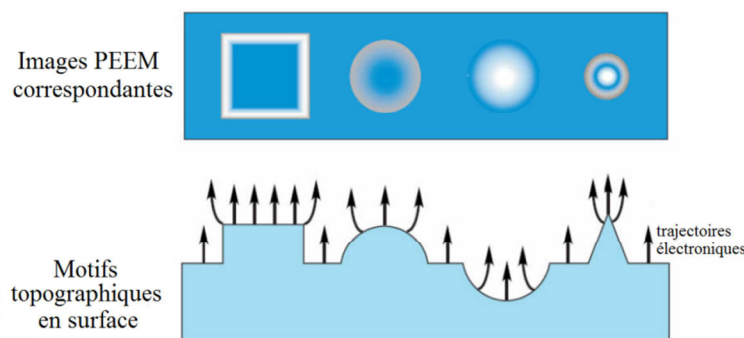


Figure II-11 : Contrastes topographiques en imagerie PEEM dus aux champs électrostatiques locaux. [166] A cause du fort champ appliqué par la lentille extractrice, les distorsions modifient l'image enregistrée.

II.1.2.3 Avantages du PEEM électrostatique

Les avantages d'une colonne PEEM à lentilles électrostatiques sont :

- Le potentiel de l'échantillon proche de la masse permettant la prise de contact ou le refroidissement. Ce potentiel appliqué équivaut à l'énergie cinétique des électrons imagés moins le travail de sortie de l'analyseur (soit 4,45 eV) en PEEM en énergie filtrée.
- La stabilité de l'image aux différentes énergies cinétiques. Les lentilles magnétiques induisent une rotation de l'image en fonction du grandissement de l'image, absent dans une colonne électrostatique. Cette stabilité est encore améliorée grâce aux manipulateurs contrôlés par des moteurs piézoélectriques.
- L'asymétrie des potentiels des lentilles objectives. Les électrons sont accélérés par le champ d'extraction de la lentille (lentille d'extraction à 12kV en laboratoire, jusqu'à 24 kV au synchrotron) puis décélérés dans le champ de focalisation jusqu'au potentiel de la colonne (généralement 1 kV). La majorité du retard est donc effectué avant le filtre en énergie (énergie de passage de 50 à 200 eV) au sein de la colonne permettant de réduire au minimum les optiques de retardement apportant des aberrations supplémentaires.
- Enfin cette configuration permet la transition simple et rapide du mode direct au mode réciproque, la lentille de transfert étant simplement portée à un potentiel permettant l'imagerie angulaire lorsque l'on souhaite l'espace réciproque

L'inconvénient de l'architecture à lentilles électrostatiques est la moins bonne résolution spatiale ultime par rapport à celle d'une architecture à lentilles magnétiques (2 nm [167]).

II.1.2.4 XPEEM spectroscopique haute-transmission : NanoESCA

La possibilité de générer des images filtrées en énergie vient du récent développement de l'analyseur en énergie installé sur le NanoESCA compensant les aberrations. Ce filtre dénommé

IDEA (Imaging Double Energy Analyzer) est composé de deux analyseurs hémisphériques permettant d'imager l'échantillon en conservant l'information latérale et énergétique des électrons émis. L'utilité de ces deux analyseurs est développée en détail dans la littérature [168-170]. La Figure II-12 présente l'intérêt de placer un second analyseur en succession du premier.

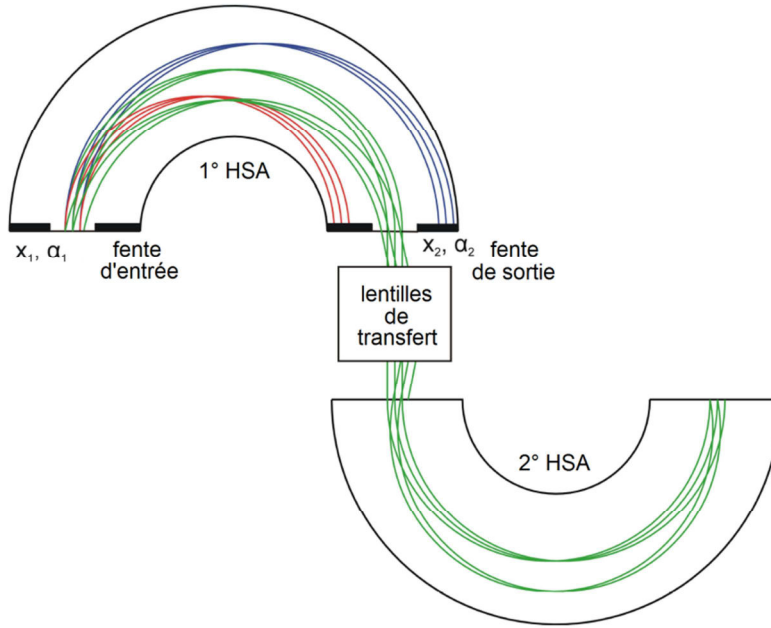


Figure II-12 : Représentation schématique de l'IDEA et de trois parcours optiques pour différentes énergies cinétiques [170]. À la sortie du premier hémisphère, les lentilles transfèrent l'image réciproque créée à l'entrée du second analyseur. À la sortie du second hémisphère, les trajectoires coïncident indépendamment de leur énergie et de leur angle de départ.

Les déviations angulaires (α) et latérales (x) des électrons correspondent aux ouvertures angulaires et latérales de la colonne PEEM, défini par l'ouverture de contraste. Cette ouverture conditionne la résolution latérale. Si l'on considère les trajectoires dans le premier analyseur hémisphérique d'énergie de passage E_{pass} , un électron ayant les coordonnées d'entrée x_1 et α_1 possède des coordonnées de sortie x_2 et α_2 définies de la manière suivante : [159]

$$x_2 = -x_1 + 2R\varepsilon - 2R\alpha_1^2 \quad \text{où} \quad \varepsilon = \frac{\Delta E}{E_{pass}} \quad (II-9)$$

$$\alpha_2 = -\alpha_1 \quad (II-10)$$

où R est le rayon des demi-hémisphères.

Grâce au second hémisphère les aberrations en alpha carré sont compensées. En sortie du second analyseur, les trajectoires électroniques, pour même écart ε à l'énergie de passage, coïncident indépendamment de leur angle d'entrée : on a un dispositif achromatique.

II.1.2.4.1 Résolution énergétique

La résolution énergétique de l'IDEA est déterminée par la formule suivante identique à celle d'un analyseur hémisphérique (HSA) où le terme angulaire devient négligeable:

$$\Delta E_{an} = E_p \left(\frac{w_1 + w_2}{2R} \right) \quad (II-11)$$

Cette résolution énergétique est dépendante de l'énergie de passage ; de la largeur des fentes w d'acceptance. Les fentes w_1 et w_2 étant jumelées sur le même mécanisme, la modification de w_1 entraîne automatiquement le changement de w_2 . Grâce à la correction des aberrations l'emploi de fentes de tailles millimétriques (0,5 à 8 mm) est suffisant.

On peut aussi observer que la réduction de l'énergie de passage permet une amélioration de la transmission. En laboratoire nous utilisons fréquemment, une énergie de passage de 100 eV avec une fente de 1 mm ce qui correspond à une résolution énergétique de 0,4 eV.

II.1.2.4.2 *Résolution spatiale*

La résolution spatiale dans le PEEM n'est pas limitée par le double analyseur en raison de la compensation parfaite des aberrations angulaires. Dans cet instrument, l'optique de la colonne PEEM limite la résolution spatiale par différentes contributions d'ordre chromatique d_c , sphérique d_s et diffractive d_d [168, 171].

$$d_{rc} \approx \left(l \frac{E_0}{U_{ext}} + C_c \left(\frac{E_0}{U_{ext}} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \frac{\Delta E}{E_0} \alpha_0 \quad (II-12)$$

$$d_{rs} \approx \frac{1}{4} \left(l \frac{E_0}{U_{ext}} + C_s \left(\frac{E_0}{U_{ext}} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \alpha_0^3 \quad (II-13)$$

$$d_{rd} \approx \frac{0,73}{\sqrt{E_0} \sin(\alpha_0)} \quad (II-14)$$

Où l représente la distance échantillon-extracteur, U_{ext} le potentiel extracteur, E_0 l'énergie cinétique initiale d'un électron quittant l'échantillon suivant un angle α_0 , C_c et C_s (en centaine de mm) enfin sont respectivement les coefficients d'aberration chromatique et sphérique.

La résolution totale d_{tot} peut alors s'écrire ainsi :

$$d_{tot} = 2 \sqrt{d_{rc}^2 + d_{rs}^2 + d_{rd}^2} \quad (II-15)$$

La Figure II-13 (gauche) représente les résolutions théoriques calculées pour la lentille objective du NanoESCA. Nous retiendrons que les aberrations chromatiques et sphériques peuvent être minimisées par l'emploi d'une ouverture de contraste d'un diamètre inférieur à 200 μm , portant la résolution à une valeur inférieure à 100 nm. Cette résolution effective théorique peut être dégradée suivant les conditions expérimentales ou à la fois la stabilité du microscope et la statistique de comptage vont intervenir pour donner une résolution pratique [172]. De plus l'utilisation du double analyseur permet d'éliminer la dépendance de la résolution spatiale envers l'énergie de passage utilisée Figure II-13 (droite).

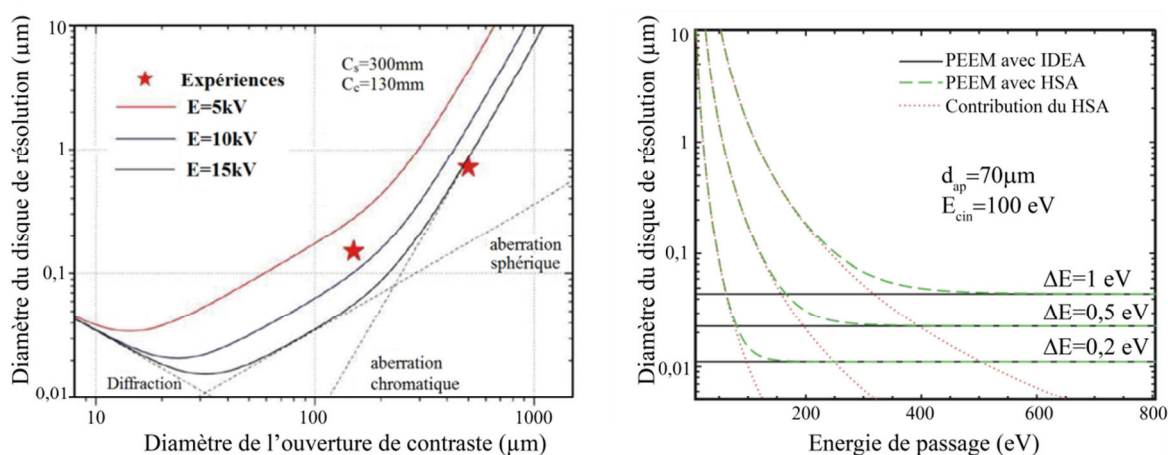


Figure II-13 : Gauche) Résolutions théoriques et pratiques d'une image en fonction de l'ouverture de contraste employée. L'énergie cinétique des électrons est de 100 eV. Les différentes contributions des aberrations sont représentées. Droite) Résolution ultime théorique pour le NanoESCA. La comparaison est faite avec un système comportant un seul hémisphère. Pour les faibles énergies de passage la contribution du HSA conditionne la résolution spatiale

A ce jour le NanoESCA est le seul instrument capable d'effectuer de l'imagerie XPEEM filtrée combinant des bonnes résolutions à la fois au niveau spatial et énergétique.

II.1.3 Description des instruments NanoESCA utilisés

II.1.3.1 Description

Deux équipements similaires ont été utilisés lors de cette étude. Le NanoESCA Mk.I disponible sur la Plateforme de Nanocaractérisation (PFNC) du CEA Grenoble et le NanoESCA Mk.II du Centre de Recherche de Jülich (Allemagne) installé au synchrotron ELETTRA en Italie.

II.1.3.1.1 Bâti de mesure

Les NanoESCA de Grenoble et Trieste possèdent des colonnes PEEM et des analyseurs identiques. La caméra, et les sources, ainsi que le manipulateur sont quant à eux différents.

II.1.3.1.1.1 NanoESCA Mk.I (LETI, PFNC)

La NanoESCA en place à Grenoble possède trois chambres : préparation, transfert et analyse. Un sas d'introduction permet les entrées et sorties d'échantillons. La chambre de préparation permet d'effectuer principalement des chauffages et des abrasions ioniques. La chambre de transfert permet de découpler chambre de préparation et chambre d'analyse. La chambre d'analyse (Figure II-14) possède les sources citées plus haut ainsi que la colonne PEEM et le double analyseur. Toutes ces chambres opèrent à des pressions de l'ordre de 10^{-10} mbar excepté lors de traitements ou de l'utilisation de la source hélium.

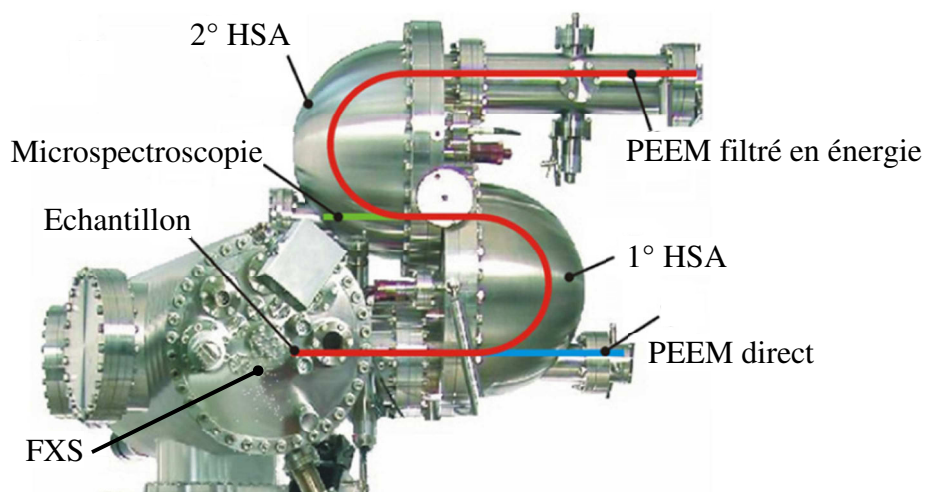


Figure II-14 : Chambre d'analyse du NanoESCA CEA. Les différentes trajectoires électroniques sont représentées selon les modes d'opérations du NanoESCA.

II.1.3.1.1.2 NanoESCA Mk.II (ELETTRA/NanoSPECTROSCOPY)

Le Mk.II possède les mêmes spécificités techniques. Les niveaux de vide sont comparables au NanoESCA du CEA. Certains points diffèrent cependant au niveau des différentes chambres. La chambre de préparation possède un spectromètre de masse permettant d'analyser l'influence du chauffage sur l'échantillon. Le Mk.II ne possède pas de source VUV, X (hors SR), ni deutérium, ni de chambre de transfert à proprement parler. La seule source disponible sur la chambre d'analyse, hors faisceau synchrotron, est une source UV mercure.

II.1.3.2 Mode de fonctionnement

Le NanoESCA peut fonctionner suivant trois modes :

- Le premier mode est la microscopie PEEM non filtrée. Dans ce mode les électrons sont focalisés sur l'écran inférieur. Ici l'ouverture de contraste permet de définir la résolution spatiale du système. Les électrons n'étant pas filtrés en énergie, l'intensité d'un pixel correspond à l'intégration de son spectre de photoémission complet. Par conséquent le contraste sera dominé par l'information des électrons secondaires. Le rendement de photoémission est la seule information disponible dans ce mode d'imagerie.
- Le second mode est la microspectroscopie XPS. Il est possible d'effectuer une analyse sur l'intégralité du champ de vue mais grâce à un iris, il est possible d'effectuer cette mesure sur une zone localisée, une structure d'intérêt par exemple. La zone analysée peut ainsi être restreinte à quelques micromètres carrés. Les fentes d'entrée de l'analyseur permettent quant à elles de définir la résolution énergétique de l'analyseur. Dans ce mode les électrons sont focalisés sur le channeltron®.

Imagerie en énergie filtrée

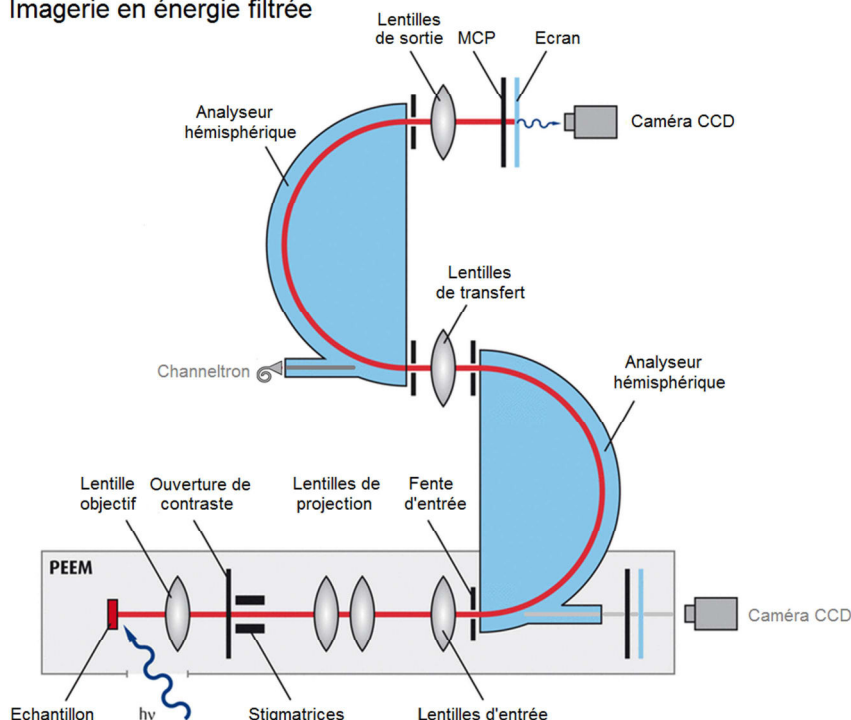


Figure II-15 : Mode d'opération du NanoESCA en PEEM à énergie filtrée. Les deux hémisphères sont opérationnels, l'image est focalisée sur l'écran positionné après les lentilles de sortie du second hémisphère.

- Le troisième mode est la microscopie PEEM filtrée en énergie (Figure II-15) (EF-PEEM) [169, 170]. Dans ce mode, la colonne PEEM permet de focaliser les électrons photoémis à l'entrée de l'analyseur. Les électrons sont ralentis pour atteindre l'énergie de passage de l'analyseur. L'image est focalisée sur l'écran supérieur, grâce à une série de lentilles de transfert situées en sortie de chaque hémisphère. Cette configuration peut être aussi utilisée dans un mode d'imagerie en espace réciproque grâce à l'utilisation de lentilles de transfert

II.1.3.3 Sensibilité et résolutions démontrées

Les résolutions latérales et énergétiques sont comme nous l'avons vu précédemment, dépendantes des paramètres expérimentaux tels que l'énergie de passage ou l'ouverture de contraste. Les différentes résolutions latérales sont résumées dans le tableau ci-après. On peut retenir une résolution latérale minimale de l'ordre de la quarantaine de nanomètres. En termes de résolution énergétique, nous atteignons des résolutions inférieures à 250 meV.

En ce qui concerne la sensibilité énergétique le NanoESCA possède une sensibilité de 20 meV, en d'autres termes, il est possible de discerner deux motifs possédant des travaux de sortie différents jusqu'à un décalage minimum de 20 meV.

Tableau II-1 : Résolutions latérales mesurées avec le NanoESCA en fonction de la source et de l'énergie cinétique des électrons collectés.

Mode d'imagerie et énergie des photons incidents	Echantillons		Résolution latérale théorique (nm)	Résolution latérale mesurée (nm)	Résolution énergétique (eV)
PEEM direct	Hg	Chessy (Au/SiOx)	30	35	-
PEEM direct	Hg	Cuivre polycristallin poli[173]	30	40	-
PEEM filtré Ge2p3/2 (Ek=224eV)	AlK α 1	Tranche Si/SiGe polie[174]	500	485	0,56
PEEM filtré Au4f7/2 (Ek=1302eV)	AlK α 1	motifs d'or réalisés par FIB[175]	500	650	0,9
PEEM filtré Ga3d C.L. (Ek = 380eV)	400eV	BAM L200[172]	150	250	0,9
PEEM filtré Ge3d C.L. (Ek = 61eV)	90eV	Tranchées de SiGe sur Si[176]	70	97	0,4

II.1.3.3.1 *Microspectroscopie*

Après l'optimisation des réglages des déflectrices et stigmatrices pour une ouverture de contraste plus faible, on repasse à une ouverture de contraste supérieure et l'on vérifie que les paramètres précédents sont toujours optimisés. En fonction de la zone que l'on souhaite analyser on veille à choisir un champ de vue de l'ordre de la taille de la zone d'analyse. En refermant l'iris on définit alors une zone sur le fil. La figure suivante monte un microfil de silicium déposé sur un substrat de nitrure de titane. L'iris peut être refermé aux abords du champ de vue, mais aussi resserré sur une partie spécifique d'un fil.

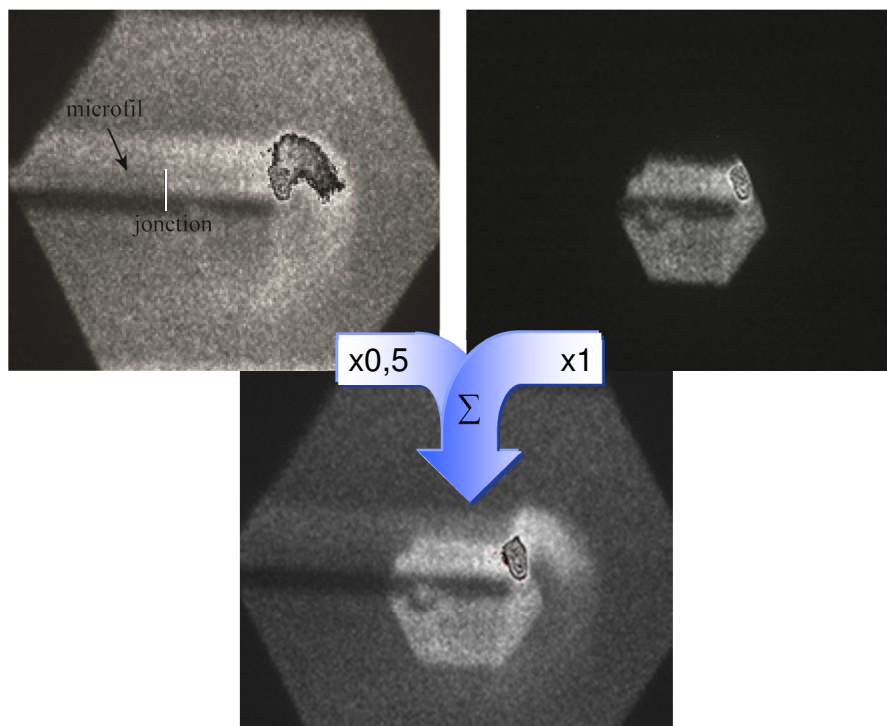


Figure II-16 : Microfils de silicium et iris resserré sur une des parties du fil. A gauche l'iris est refermé sur le champ de vue, à droite, l'iris est refermé sur une partie du fil. En bas l'image est une somme pondérée des deux images précédentes permettant de vérifier précisément les limites de l'iris. Le champ de vue est de $34\ \mu\text{m}$

II.1.4 Application à l'étude de fils uniques

II.1.4.1 Impact de la taille des fils

Dans le cas de nanofils, le grandissement nécessaire pour distinguer des motifs (jonctions, facettes) peut atteindre le grandissement maximal accessible par le NanoESCA, correspondant à un champ de vue minimal d'environ $5\ \mu\text{m}$. Dans ces conditions extrêmes d'acquisition, la statistique de comptage chute considérablement ($< \text{cts.s}^{-1}/\text{pixel}$) suite au flux limité de la source X. L'énergie cinétique plus importante des électrons de cœur amplifie ce phénomène (transmission plus faible du microscope à haute énergie cinétique). Seul l'emploi du rayonnement synchrotron permet d'obtenir des temps d'acquisition raisonnable pour les images de niveaux de cœur (comptage supérieure à la centaine de coups par pixel et par seconde).

Pour les microfils le champ de vue est plus large et donc la statistique meilleure. L'acquisition de séries d'images au niveau de cœur est possible, mais nécessite néanmoins des temps d'acquisition conséquents, on doit alors se limiter à des pas en énergie de l'ordre de $100\ \text{meV}$. Une série d'image à un niveau de cœur peut prendre alors une dizaine d'heure.

II.1.4.2 Impact de la topographie

Les nanofils et microfils ne sont pas des objets plans, pour ces raisons leurs topographies aura un impact sur les mesures effectuées en XPEEM.

II.1.4.2.1 Ombrage du faisceau

Une première conséquence simple de la topographie est l'effet d'ombrage. La topographie du fil a pour effet de produire une zone d'ombre sur le substrat d'autant plus étendue dans la direction

du faisceau incident que celui-ci éclaire la surface sous un angle plus rasant. La mesure de la longueur de l'ombre portée du faisceau a été utilisée pour mesurer de façon fiable les caractéristiques morphologiques de nano-cristaux imagés en PEEM par excitation synchrotron dans le domaine des X-mous. Heun *et al.*, [177] par exemple, estiment d'après une image du niveau de cœur In4d de nanocristaux InAs de 50 nm de diamètre (Fig. II.4-a) la hauteur moyenne des nano-objets à 22 ± 3 nm

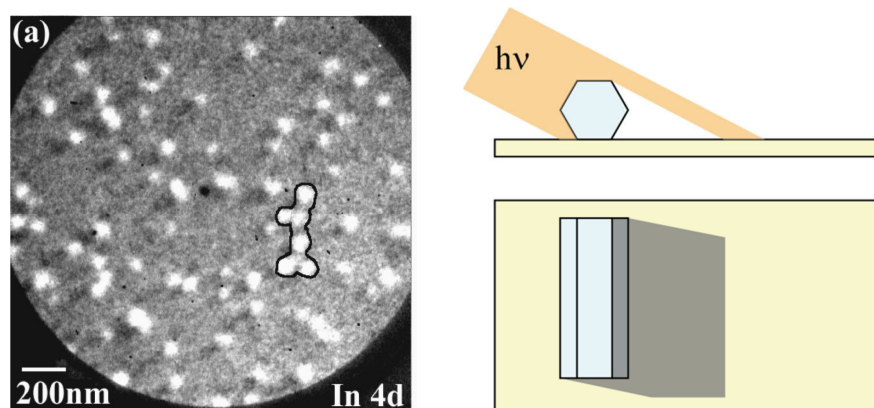


Figure II-17 : Gauche) Image du niveau de cœur In4d de nanocristaux de InAs L'illumination provient de l'angle supérieur droit, Droite) Représentation schématisée de l'ombrage lié à la topographie d'un fil à section hexagonale. [177]

II.1.4.2.2 Effet sur l'émission des électrons

La Figure II-18 de Nepijko *et al.* [178] montre schématiquement la déviation des trajectoires des électrons émis par la surface aux abords d'un fil. Cette déviation est la résultante de la déformation des lignes de champ électrique d'immersion en surface induite par la topographie. Dans la colonne PEEM, ceci se traduit par une importante modification de l'angle d'émission. Cette déviation engendre une zone d'espace dépourvue de trajectoires électroniques, se traduisant par une absence de statistique au niveau des images, comme on peut l'observer sur la Figure II-18 b). L'ouverture de contraste a tendance à amplifier ce phénomène pour les plus faibles diamètres d'ouverture. Cette génération de halo tend à modifier le diamètre mesuré des microfils étudiés.

La déviation des lignes de champ permet cependant une exploration aisée du substrat. Il est possible de déplacer l'ouverture de contraste hors de l'axe de la colonne pour s'intéresser aux électrons émis avec un certain angle de la surface. On effectue alors une sorte d'imagerie en champ sombre (dark field).

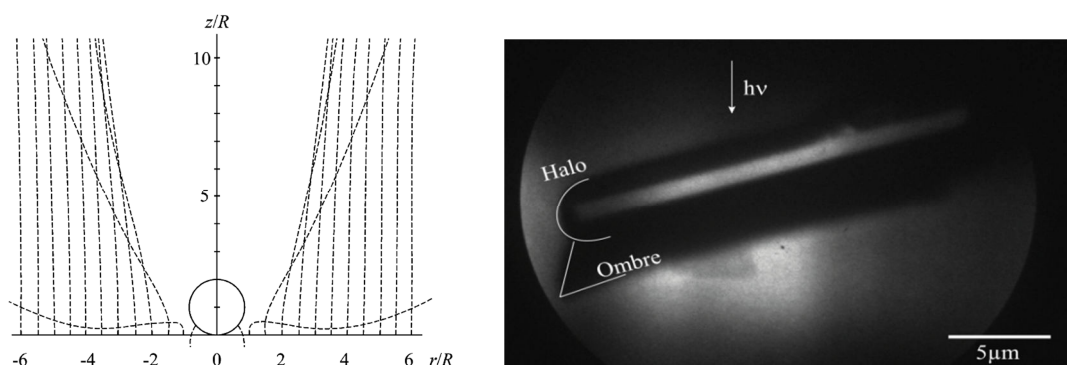


Figure II-18 : a) Trajectoire électronique à proximité d'une sphère de rayon R sur une surface plane, b) image d'un microfil de GaN en PEEM filtré mettant en évidence le halo ainsi que la zone d'ombrage décrite plus haut.

Lors de l'exploration de la surface de l'échantillon à la recherche de nanofils, le décalage de l'ouverture de contraste suivant l'axe vertical permet de mettre en valeur les fils orientés horizontalement. A l'inverse un décalage horizontal permet de mettre en valeur les fils verticaux. D'un point de vue pratique nous cherchons préférentiellement les fils horizontaux à cause de l'absence de dispersion énergétique suivant cet axe.

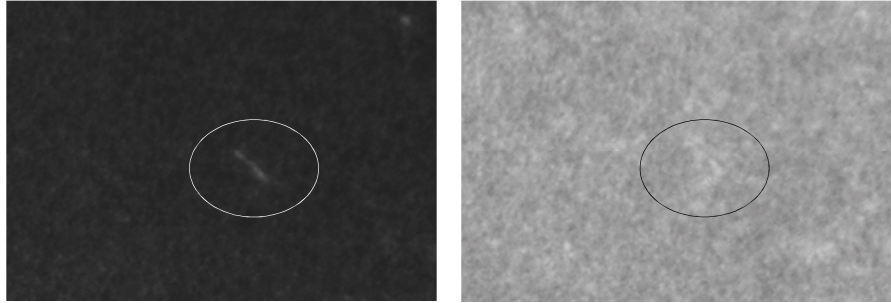


Figure II-19 : Image en PEEM filtré d'un nanofil de silicium pris avec un champ de vue de $120\mu\text{m}$. A gauche l'ouverture de contraste a été décalée vers le haut pour mettre en évidence les fils horizontaux par du champ sombre. A droite l'image en champ clair, l'ouverture de contraste est centrée.

La Figure II-20 permet de comprendre ce principe. L'ouverture de contraste D située dans le plan focal de la lentille peut être légèrement décalée par rapport à l'axe des trajectoires coupant ainsi partiellement le faisceau électronique. En l'absence de déviation des trajectoires électroniques (a) tous les électrons passent à travers l'ouverture de contraste. Dans le cas où les lignes de champs à la surface de l'échantillon modifient les trajectoires électroniques, l'ouverture de contraste ne se trouve plus centrée sur le trajet de ces particules. Certains électrons seront donc bloqués. L'image résultante apparaîtra donc plus sombre à l'endroit où les électrons déviés sont arrêtés par l'ouverture. Il s'agit là d'imagerie champ clair (bright field). Inversement en décalant l'ouverture de contraste, on peut choisir de centrer cette dernière sur les trajectoires déviées. On passe alors en imagerie champs sombre, les zones correspondant à des trajectoires d'électrons déviés apparaissent alors en clairs.

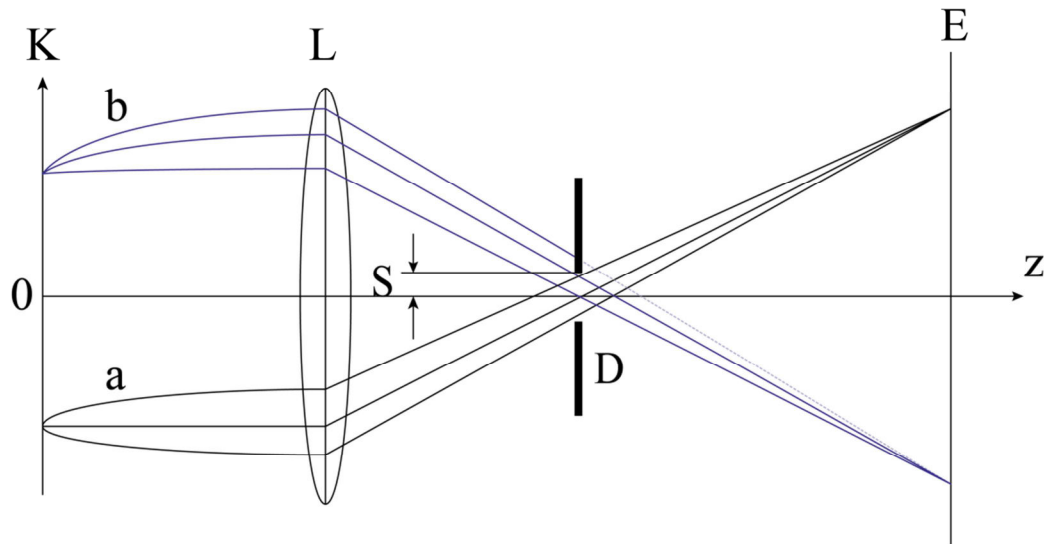


Figure II-20 : Diagramme de la formation du contraste sur l'image lié aux champs électriques locaux, a) correspond à une émission d'électron en l'absence de déviation, b) en présence de déviation. K plan objet, L lentille, D ouverture de contraste de diamètre S, et E plan image. [179]

II.2 Microscopie à force atomique et techniques électriques

L'imagerie des atomes d'une surface était un but difficile à atteindre jusqu'à l'invention du microscope à effet tunnel (STM) en 1981 par Binnig *et al.* [180] Cette technique n'étant limitée qu'à des échantillons conducteurs, Binnig *et al.* inventèrent en 1986 la microscopie à force atomique (AFM) pour s'affranchir de cet inconvénient. [181] La résolution atomique a pu être obtenue en 1995 par Giessibl *et al.* sur une surface de silicium (111) reconstruite (7×7). [182]

II.2.1 Principes physiques

II.2.1.1 Principes généraux de la microscopie à force atomique

II.2.1.1.1 Principe de fonctionnement

Le principe de la microscopie à force atomique repose sur la détection de forces interagissant entre une pointe et la surface d'un matériau. Le schéma simplifié d'un montage AFM est présenté sur la Figure II-27.

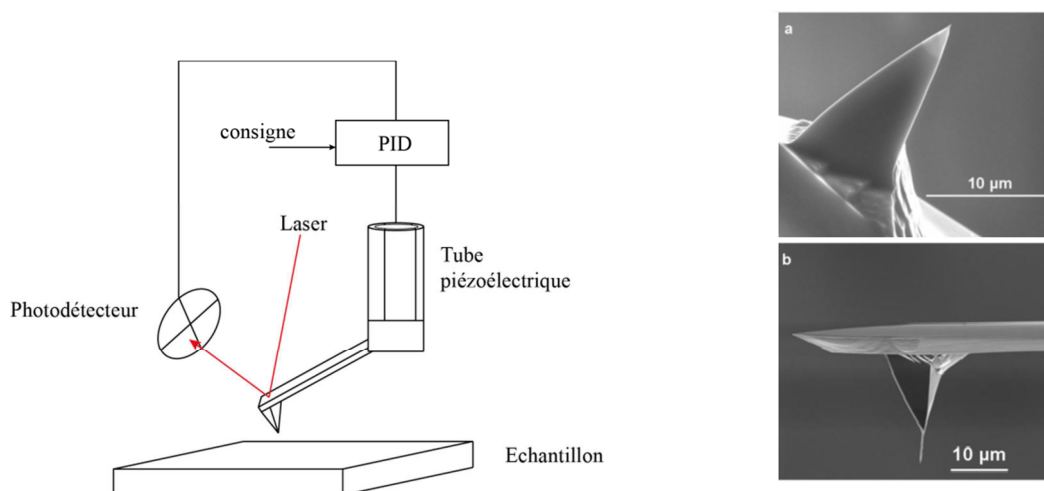


Figure II-21 : Gauche : Schéma de montage d'un AFM. Droite : exemple d'une pointe AFM a) en silicium, b) et en silicium possédant un nanotube de carbone à son extrémité. (Images provenant de Xintek, Nanotechnology innovations).

La sonde est composée d'une pointe montée à l'extrémité d'un levier (Figure II-21 b). Elle interagit avec la surface ce qui entraîne la déflexion du levier. Le faisceau laser qui est réfléchi par l'extrémité du levier avant d'atteindre la photodiode à quatre quadrants est alors dévié permettant ainsi la mesure du déplacement de la pointe. Le courant électrique généré par la photodiode est converti en tension, qui est comparée à une consigne d'asservissement. Un contrôleur PID (proportionnel, intégral, dérivé) est utilisé pour maintenir la consigne définie et ainsi conserver la distance ou la force entre la pointe et l'échantillon constante. Cette rétroaction se traduit par le mouvement vertical de la pointe apporté par le tube piézoélectrique se déplaçant verticalement. Lors du balayage latéral de la surface de l'échantillon par la pointe, la variation de position verticale du tube piézoélectrique est alors enregistrée pour fournir une image topographique de l'échantillon analysé.

Le type d'interaction entre la pointe et l'échantillon conditionne le mode d'utilisation du microscope. Lorsque la pointe est approchée de la surface d'un matériau, le levier subit dans un premier temps une interaction attractive puis répulsive. Pour la partie attractive, les forces en présence dans l'interaction pointe-surface sont :

- la force de van der Waals, toujours présente quel que soient les conditions de travail. Cette force à longue portée est due aux fluctuations du moment dipolaire électrique entre les atomes constituant la pointe et ceux de la surface de l'échantillon,
- la force électrostatique présente quand la pointe et l'échantillon sont tous deux conducteurs et présentent une différence de potentiel de contact,
- la force capillaire induite par la présence à l'air d'une fine couche d'eau qui forme un ménisque d'eau avec la pointe. Cette force à longue portée est minimisée voire négligée lorsque l'environnement de mesure est sous atmosphère sèche (N_2 par exemple) ou sous ultra-vide,
- la force magnétique, spécifique lors de l'utilisation de pointes « magnétiques » pour sonder les propriétés magnétiques d'un matériau.

Dans la partie répulsive, la pointe est en contact avec la surface du matériau. La force chimique de type "répulsion de cœur dur" à courte portée ($d < 1$ nm) est une conséquence du principe d'exclusion de Pauli qui interdit aux couches complètes des nuages électroniques des atomes de la pointe d'interpénétrer ceux des atomes de la surface.

II.2.1.1.2 *Modes de fonctionnement*

Les différents modes de fonctionnement de l'AFM sont représentés sur la Figure II-22. On les regroupe selon deux catégories que nous proposons d'introduire brièvement: le mode contact et le mode dynamique ou oscillant.

- Mode contact

Le mode contact est historiquement le premier mode utilisé en AFM par Binnig *et al.* La pointe est en « contact » avec la surface de l'échantillon, la force répulsive se traduit directement par la déflexion du levier. Lors du balayage, la boucle de rétroaction asservit la déflexion du levier à une consigne en maintenant la force constante lors de la procédure d'imagerie. Ce mode est celui employé pour les modes scanning capacitance microscopy (SCM) et scanning spreading resistance microscopy (SSRM).

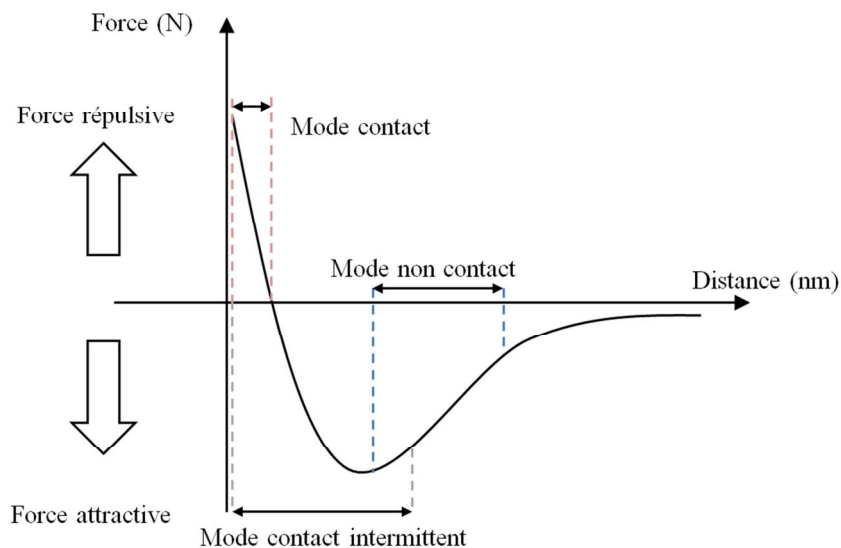


Figure II-22 : Courbe de la force interatomique en fonction de la distance à la surface. Les trois modes de fonctionnement sont représentés, mode contact (ou statique) fonctionnant pour des forces répulsives et les modes dynamiques : contact intermittent (forces répulsives/attractives) et non contact (forces attractives).

- Mode dynamique ou oscillant

Dans ce mode, le levier est mécaniquement mis en vibration à sa fréquence propre de résonance. On comprend alors intuitivement que ce mode moyenne l'interaction pendant un cycle d'oscillation. La dynamique du système levier-pointe peut être appréhendée par un modèle d'oscillateur harmonique forcé dans un champ de force extérieur. Dans ce cas, l'équation de mouvement du levier est donnée par:

$$\ddot{z} + \gamma \dot{z} + \omega_0^2 z = \frac{F_{ext}}{m^*} \cos(\omega t) + \frac{F_{int}(z)|_D}{m^*} \quad (II-16)$$

où γ est le coefficient d'amortissement du levier, $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m^*}}$ la pulsation de résonance loin de la surface, m^* la masse effective du système levier-pointe, F_{ext} et ω respectivement l'amplitude et la pulsation de l'oscillation forcée du levier, et $F_{int}(z)$ la somme des forces d'interaction pointe-surface à la distance D .

En supposant une amplitude d'oscillation de la pointe faible comparée à la portée de l'interaction, on développe l'interaction pointe-surface en une série de Taylor au premier ordre :

$$F_{int}(z) \approx F(D) + z \frac{\partial F(D)}{\partial z} \quad (II-17)$$

En introduisant cette expression dans l'équation (II-16), on obtient :

$$\ddot{z} + \gamma \dot{z} + \left(\omega_0^2 - \frac{1}{m^*} \frac{\partial F(D)}{\partial z} \right) z = \frac{F_{ext}}{m^*} \cos(\omega t) + \frac{F(D)}{m^*} \quad (II-18)$$

Le terme $F(D)$ provoque une déflexion statique du levier. En comparant cette équation avec l'équation 1, on constate que le système oscillant levier-pointe en interaction avec l'échantillon est similaire au système en oscillation libre (équation(II-16)) si l'on définit une nouvelle pulsation résonance ω_1 par :

$$\omega_1 = \sqrt{\omega_0^2 - \frac{1}{m^*} \frac{\partial F(D)}{\partial z}} \approx \omega_0 \left(1 - \frac{1}{2k} \frac{\partial F(D)}{\partial z} \right) \quad (II-19)$$

Cette relation montre que la pulsation de résonance du système est décalée par le gradient de force d'interaction. Dans un champ de force attractif, la pulsation de résonance diminue et à l'inverse dans un champ de force répulsif, la pulsation de résonance augmente. Cet effet est illustré sur la Figure II-23.

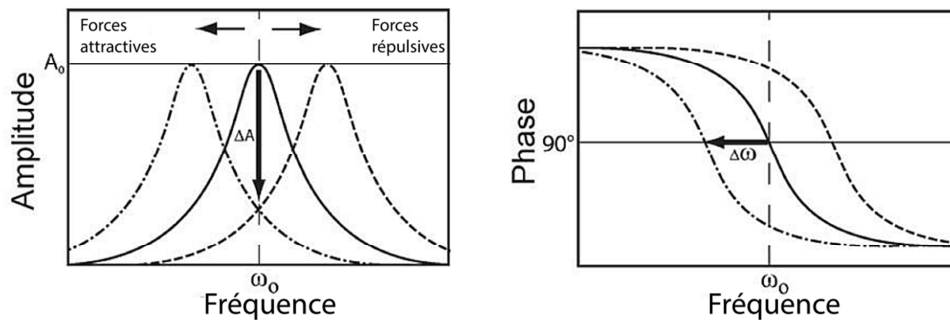


Figure II-23 : Réponse d'amplitude et de phase d'un levier oscillant librement (ligne continue), dont la pointe est soumise à des forces attractives (tirets-pointillés) et répulsives (tirets). [183]

Dans ce mode dynamique deux modes d'opération peuvent être employés, la modulation d'amplitude (AM) et la modulation de fréquence (FM). Nous allons les décrire brièvement.

- Mode contact intermittent : modulation d'amplitude

Ce mode a été proposé pour la première fois par Martin *et al.* en 1987 [184]. Le levier est mis en vibration mécaniquement, grâce à un système piézoélectrique, à une amplitude fixe A_{ext} et à la fréquence $f_{ext} = 2\pi\omega_{ext}$ où f_{ext} est proche de la fréquence de résonance propre du levier f_0 . Lorsque la pointe approche de la surface de l'échantillon les différentes interactions répulsives et attractives modifient l'amplitude et la phase du levier (Figure II-23). La mesure de la topographie s'effectue par le signal de retour $A(\omega_{ext})$. La différence par rapport à la consigne d'amplitude A_0 (prise généralement à 70% de l'amplitude libre du levier) permet de générer les cartographies dans ce mode.

Le temps de relaxation τ_{AM} d'un oscillateur amorti est défini par $2Q/f_0$. Le facteur de sensibilité en ultravide Q pouvant atteindre 30000, ce mode se révèle inadapté en UHV pour des questions de temps de réponse [185] [186].

- Mode non-contact : modulation de fréquence

Pour améliorer le temps de balayage en UHV, le mode de modulation de fréquence a été introduit en 1991 par Albrecht *et al.* [187]. Ce mode permet de balayer à haute vitesse, le changement de fréquence propre s'effectuant sur un cycle unique d'oscillation sur un temps $\tau_{FM} = 1/f_0$.

Dans ce mode une boucle à asservissement de phase (PLL pour phase lock loop), permet de mesurer la variation de la fréquence de résonance, car les variations de cette dernière modifient la phase. Le PLL est un contrôleur faisant varier en permanence la fréquence d'excitation pour maintenir la phase constante. Les interactions pointe-échantillon sont alors déduites de l'équation (II-20).

$$\Delta f = \frac{\omega_1 - \omega_0}{2\pi} = \frac{1}{2k} \frac{\partial F(D)}{\partial z} f_0 \quad (II-20)$$

II.2.1.2 Modes d'AFM électrique

II.2.1.2.1 *Scanning capacitance microscopy (SCM)*

La microscopie SCM est une microscopie en mode contact. Cette méthode repose sur la mesure du type et de la concentration des porteurs de charges par la mesure de la capacité engendrée par la zone de déplétion formée sous la pointe de la sonde conductrice. Le système pointe conductrice/oxyde/semi-conducteur peut être interprété comme une capacité métal-oxyde-semiconducteur (MOS) à l'échelle décananométrique.

- Capacité MOS

La capacité MOS est composée de deux éléments : la capacité formée par la couche d'oxyde C_{ox} et la capacité C_d formée par la zone de charge d'espace (ZCE), désertée par les porteurs, considérée comme un second diélectrique de permittivité ϵ_{sc} en série avec le premier (Figure II-24). En régime d'*accumulation*, cette ZCE est quasi-inexistante essentiellement du à une densité de charges élevée dans la zone proche de l'oxyde. En régime de *déplétion*, la région du semi-conducteur proche de l'oxyde est désertée par les porteurs libres et la zone de charge d'espace est alors plus profonde, ce qui provoque une diminution de la valeur capacitive totale du système. Plus le semi-conducteur sera dopé, plus la densité de porteurs libres sera élevée et plus la profondeur de zone

de charge d'espace sera faible. Par conséquent, la mesure SCM se fait dans le régime de déplétion. L'allure exacte des caractéristiques $C(V)$ dépend des polarisations appliquées, de l'épaisseur de la couche d'oxyde et du dopage propre au semi-conducteur analysé. Cette variation de la réponse en capacité forme la base du fonctionnement de la SCM.

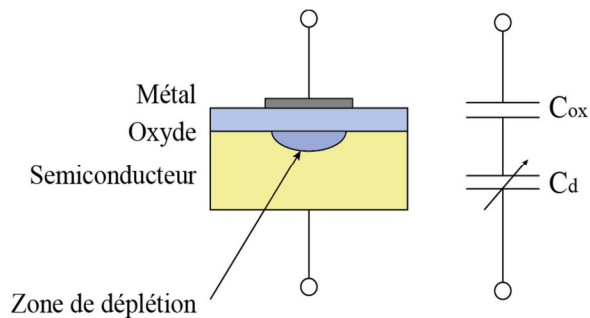


Figure II-24 : Capacité MOS et sa zone de déplétion et schéma électrique équivalent.

Le schéma de principe de la SCM est décrit sur la Figure II-25 (gauche). Lors de la mesure SCM, une tension alternative V_{ac} de fréquence f_{ac} imposée autour de la tension continue V_{dc} permet de mesurer une variation de capacité δC . En effet, la capacité MOS entre la pointe et la surface de l'oxyde est de l'ordre de l'attoFarad, ce qui est trop faible pour être mesuré directement. C'est pourquoi on mesure la variation de capacité δC induite par la modulation du potentiel V_{ac} à la fréquence F_{ac} pour un point de fonctionnement V_{dc} sur la caractéristique $C(V)$ qui est mesurée.

Le circuit de détection de la variation de capacité est en fait un ensemble de trois circuits inductifs couplés : un oscillateur hyper-fréquence (UHF), un circuit résonateur qui tient le rôle de capteur de capacité et un circuit démodulateur. Le circuit UHF est utilisé pour faire osciller le circuit résonateur à une fréquence de travail constante $f_{travail}$ (~GHz). Le capteur de capacité est un résonateur haute fréquence, très sensible aux petites variations de capacité. On y retrouve la capacité MOS et une capacité parasite localisée entre le levier et l'échantillon. L'ensemble est modulé par la tension V_{ac} et centré en tension autour de V_{dc} . Ce circuit possède sa propre fréquence de résonance pour laquelle l'amplitude du signal de sortie sera maximale. Ainsi, la moindre variation de la capacité C va provoquer un déplacement de la fréquence de résonance de la courbe de réponse du capteur. Cette variation de fréquence introduit un changement de l'amplitude oscillatoire du circuit résonant en sortie pour la fréquence de travail $f_{travail}$. Le signal transmis par le circuit résonant est ensuite démodulé et permet au système d'obtenir l'amplitude et la phase de la variation de capacité δC en fonction du temps.

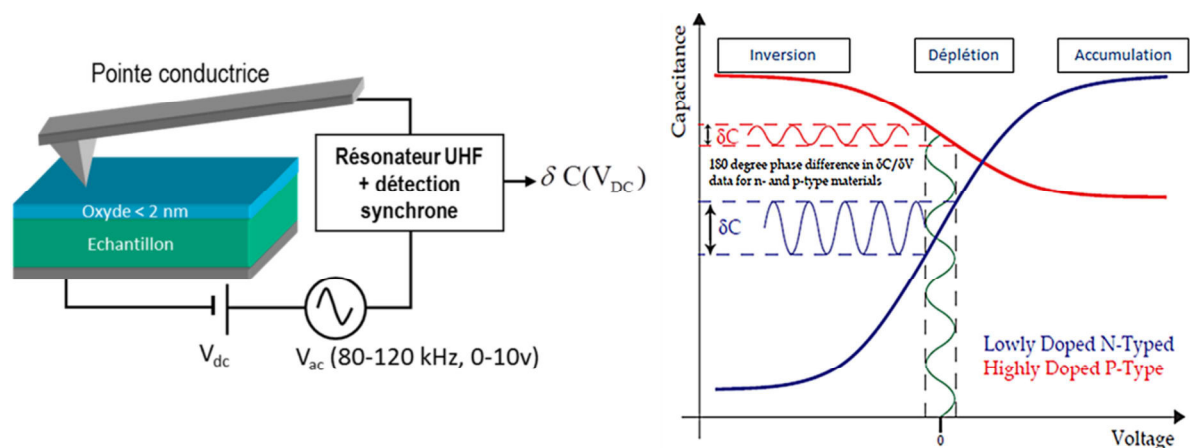


Figure II-25 : Gauche :Description d'un montage SCM. Droite : Courbes CV d'une capacité nMOS (bleu) peu dopée, capacité pMOS (rouge) fortement dopée

L'amplitude de variation de la capacité est inversement proportionnelle à la concentration de porteurs comme illustré sur la Figure II-25 (droite). Ce niveau d'amplitude permet de différencier des zones de semi-conducteur possédant un niveau de dopage différent. Cependant, les caractéristiques $C(V)$ de types n et p étant symétriques l'une par rapport à l'autre, l'amplitude du signal de sortie ne permet pas de distinguer le type de dopage. La principale différence entre les courbes $C(V)$ issues des types n et p vient d'une inversion du sens de la pente, positive pour le type n et négative pour le type p (Figure II-25 (droite)). Cette inversion de pente provoque un décalage de phase de 180° sur les signaux de sorties entre le type n et le type p. Ainsi, le type de porteurs est accessible via l'image de phase.

II.2.1.2.2 Kelvin force microscopy (KFM)

- Différence de potentiel de contact (CPD)

Afin d'introduire cette notion, supposons deux matériaux conducteurs, par exemple, une pointe AFM conductrice et un échantillon métallique, ayant respectivement un travail de sortie Φ_{pointe} et Φ_{ech} . Lorsque les deux matériaux ne sont pas connectés, leurs niveaux de vide local sont alignés (Figure II-26 a). On définit ainsi la différence de potentiel de contact entre la pointe et l'échantillon par :

$$V_{\text{CPD}} = \frac{\phi_{\text{pointe}} - \phi_{\text{ech}}}{|e|} \quad (\text{II-21})$$

où e est la charge élémentaire.

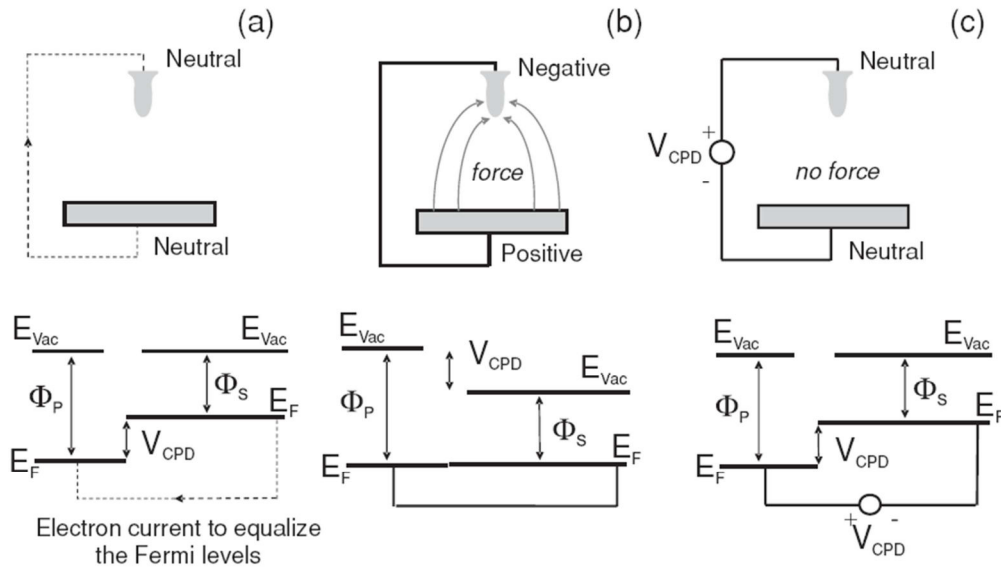


Figure II-26 : Définition et principe basique de la mesure de la différence de potentielle de contact. a) pointe et échantillon non connectés, b) connexion et alignement des niveaux de Fermi, c) compensation de la force électrostatique pointe-échantillon par application d'un potentiel. [188]

En raison de la différence de potentiel de contact V_{CPD} , si la pointe AFM et l'échantillon sont connectés, un flux d'électrons s'effectue du matériau ayant le travail de sortie le plus faible (la pointe dans notre exemple) vers celui ayant le travail de sortie le plus élevé (l'échantillon dans notre exemple) et ce jusqu'à l'alignement des niveaux de Fermi (Figure II-26b). Par conséquent, une force électrostatique se crée entre la pointe et l'échantillon, qui peut être annulée par l'application d'une polarisation externe (Figure II-26c). Dans ce cas, la valeur de cette polarisation correspond à la différence de potentiel de contact. Une mesure KFM repose sur ce principe.

- Méthode de mesure : KFM à double passage

Le KFM à double passage est la méthode la plus aisée dans la compréhension de la mesure de la V_{CPD} . Le premier passage consiste à effectuer la mesure de la topographie d'une ligne, en mode TappingTM. Le levier est mécaniquement soumis à une oscillation proche de sa fréquence de résonance, pointe et échantillon sont alors à la masse.

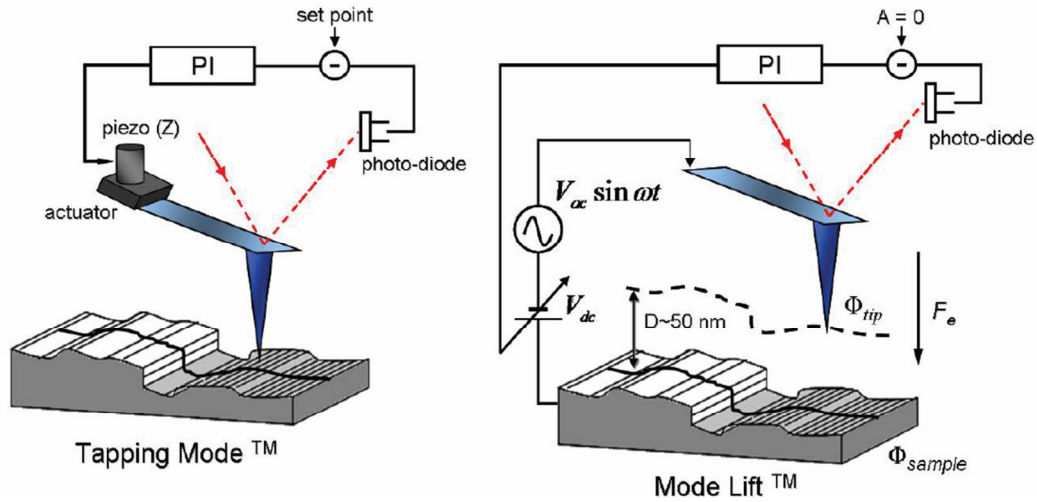


Figure II-27 : Etapes d'une mesure KFM à double passage. A gauche l'établissement de la mesure de la topographie. A droite l'annulation des forces électrostatiques sur la pointe qui est consignée en hauteur. [79]

Dans un second temps, on place la pointe à une hauteur de quelques dizaines de nanomètres de la surface. Le levier reproduit la trace du premier passage en l'absence d'excitation mécanique. Le mouvement du levier est désormais commandé par une excitation électrique s'exprimant :

$$V_{bias} = V_{dc} + V_{ac} \sin(\omega_e t) \quad (II-22)$$

Où V_{ac} est l'amplitude de la tension sinusoïdale (de 1 à 5 V), V_{dc} une tension continue ajustable et ω_e la fréquence du signal électrique. On considère ici que cette polarisation est appliquée à la pointe. En mode double passage, la fréquence du signal est très souvent choisie égale à la fréquence d'excitation mécanique ω_m utilisée lors du premier passage. En raison de la présence de la différence de potentiel de contact, le potentiel total s'exprime par la relation suivante :

$$V_{tot} = V_{dc} + V_{ac} \sin(\omega_e t) - V_{CPD} \quad (II-23)$$

Ce potentiel total induit une force électrique entre la pointe et l'échantillon, qui s'exprime en prenant la dérivée de l'énergie électrostatique

$$F_{el} = \frac{1}{2} \frac{\partial C_{tot}}{\partial z} V_{tot}^2 = \frac{1}{2} \frac{\partial C_{tot}}{\partial z} (V_{dc} - V_{CPD} + V_{ac} \sin(\omega_e t))^2 \quad (II-24)$$

Où C_{tot} est la capacité entre la pointe et l'échantillon. Cette force est toujours attractive et dépend de la distance de la pointe à l'échantillon. En développant cette expression, on obtient trois composantes.

Le premier terme est une composante indépendante du temps. Elle engendre une déflexion du levier dépendante des polarisations utilisées et du gradient de la capacité entre la pointe et l'échantillon :

$$F_{dc} = \frac{1}{2} \frac{\partial C_{tot}}{\partial z} \left((V_{dc} - V_{CPD})^2 + \frac{1}{2} V_{ac}^2 \right) \quad (II-25)$$

Les second et troisième termes sont tous deux dépendants du temps engendrant des oscillations du levier à la fréquence du signal d'excitation F_{ω_e} et à sa seconde harmonique $F_{2\omega_e}$:

$$F_{\omega_e} = \frac{\partial C_{tot}}{\partial z} ((V_{dc} - V_{CPD}) V_{ac} \sin(\omega_e t)) \quad (II-26)$$

$$F_{2\omega_e} = -\frac{1}{4} \frac{\partial C_{tot}}{\partial z} V_{ac}^2 \cos(2\omega_e t) \quad (II-27)$$

Si l'on observe l'expression de ces deux composantes, on s'aperçoit que la composante à la fréquence ω_e s'annule lorsque $V_{dc} = V_{CPD}$. L'objectif lors du second passage est donc d'annuler cette composante en chaque point pour mesurer la différence de potentiel de contact

- Mesure de la CPD

Pour réaliser cette mesure lors de la seconde trace, l'amplitude d'oscillation du levier à la fréquence ω_e est mesuré à l'aide d'une détection synchrone. La boucle de rétroaction ajuste alors la valeur de la polarisation continue V_{dc} jusqu'à l'annulation de cette amplitude d'oscillation, qui est obtenue pour une polarisation V_{dc} égale à V_{CPD} . Ainsi lors du second passage V_{dc} est ajustée en permanence pour correspondre à V_{CPD} . Dans notre cas la polarisation est appliquée à la pointe, ce qui conduit à

$$V_{dc} = V_{CPD} = \frac{\phi_{pointe} - \phi_{ech}}{|e|} \quad (II-28)$$

Si la polarisation est appliquée à l'échantillon :

$$V_{dc} = -V_{CPD} = \frac{\phi_{ech} - \phi_{pointe}}{|e|} \quad (II-29)$$

Le KFM souffre cependant de l'aspect relatif de la mesure de la CPD. Un protocole de calibration est nécessaire pour obtenir des résultats semi-quantitatifs reproductibles. En effet, le travail de sortie des pointes peut évoluer avec le temps. La dégradation de la pointe lors de la mesure peut entraîner des artefacts de mesures lors d'une expérience. C'est pourquoi le KFM n'est pas considéré comme une mesure du travail de sortie directe.

II.2.2 Description de l'AFM utilisé

Les expériences AFM sous air ont été effectuées sur un microscope AFM Dimension 3100 fabriqué par Digital Instruments (USA, maintenant Bruker). Cet AFM permet l'analyse d'échantillon allant jusqu'à des dimensions de 15×15 cm. Ce système est équipé d'une électronique de type Nanoscope IIIa et Quadrex. Un boîtier SAM (Signal Access Module) permet d'accéder aux différents signaux (photodiode, polarisation sur l'échantillon, ...) transitant entre l'électronique et le microscope. Cela permet d'utiliser un grand nombre de modes électriques, tant ceux basés sur le TappingTM (EFM & KFM) que ceux utilisant le mode contact (C-AFM, SSRM, SCM).

Sur le Dimension 3100, la pointe est mobile et l'échantillon fixe. Un tube piézocéramique 3 axes sur lequel est rapporté la pointe via un porte pointe-permet un balayage latérale sur une zone allant jusqu'à 90 µm de côté. A ces dimensions, la courbure du tube se ressent sur la mesure de topographie (« bow effect »). Le débattement vertical est quant à lui d'environ 6 µm. Une caméra

optique permet de positionner la pointe précisément sur une zone d'analyse choisie (Figure II-28b)).

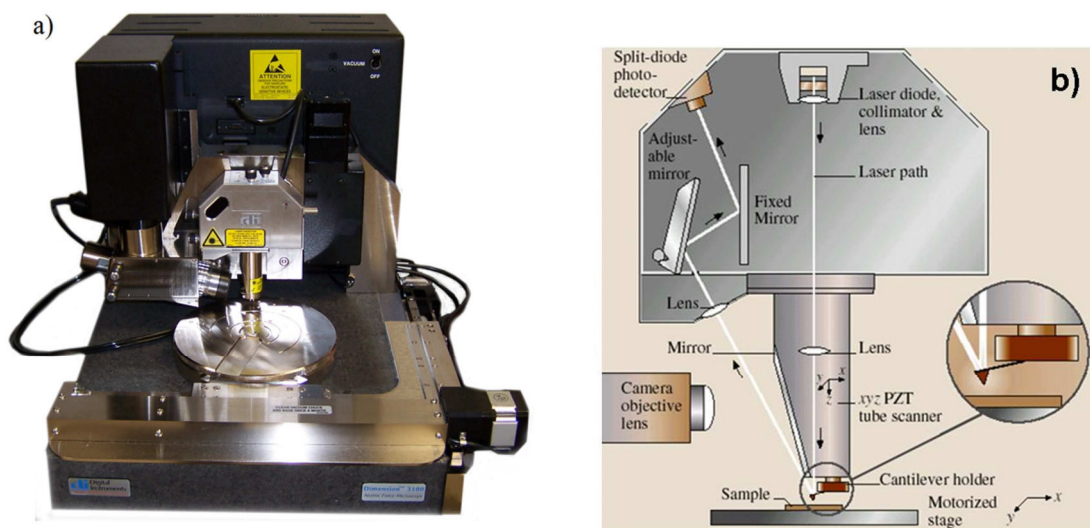


Figure II-28 : a) Dimension 3100. b) schéma détaillé du système de balayage et du laser.

Le système est relativement sensible aux perturbations extérieures. Les perturbations principales viennent des vibrations acoustiques et terrestres. Ces vibrations sont limitées dans le cas des vibrations terrestres par l'utilisation d'un système d'amortissement composé d'une plateforme en marbre sur un gel polymère sur coussin d'air. Les vibrations acoustiques sont minimisées par le boîtier acoustique dans lequel est placé le Dimension. Pour réduire les perturbations liées à l'atmosphère (oxydation, contamination, ...), une boîte à gant artisanale a été conçue afin de contrôler l'environnement lors des mesures. Le contrôle de l'humidité relative est assuré par un flux continu de diazote, amenant le taux d'humidité relative à $\sim 2\%$ pendant les expériences. La boîte à gant possède aussi un sas permettant d'effectuer le transfert d'échantillons en maintenant l'humidité relative au sein du microscope.

Pour les mesures SCM, un module est ajouté sur la tête AFM (Figure II-29). Ce module contient le résonateur haute fréquence UHV. Les mesures SCM se déroulent de la même manière que les mesures AFM. Une fenêtre de contrôle supplémentaire accessible par le logiciel de pilotage de l'AFM permet de contrôler les paramètres relatifs au mode SCM (polarisations, fréquence, gain, bande passante...).

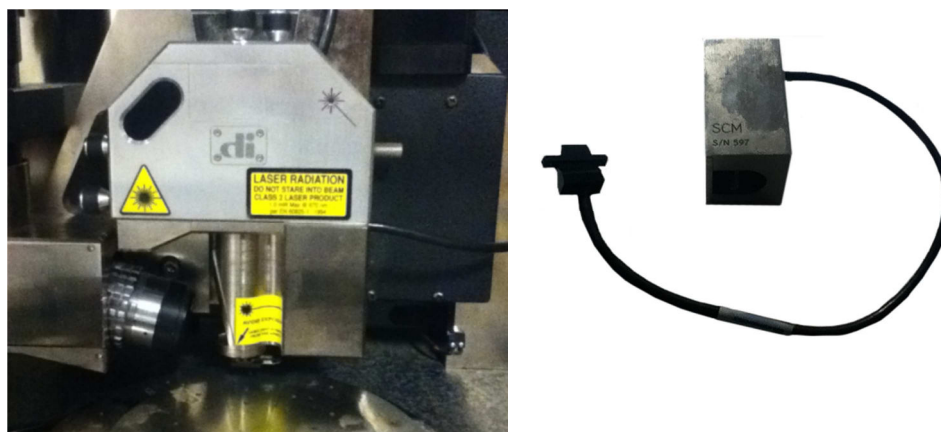


Figure II-29 : Module SCM installé sur la tête AFM du Dimension 3100.

Pour les analyses KFM, l'électronique du Dimension 3100 est déjà pourvue des composants nécessaires à la mesure des potentiels contrairement à la SCM. Dans le but d'effectuer des cartographies de CPD en 2D, les deux passages de la pointe sont effectués en chaque ligne de l'image. La fréquence de balayage est lente, de l'ordre de 0.5 Hz par ligne. Cela correspond alors à un temps d'acquisition d'environ 35 minutes pour les images de topographie et de CPD avec une résolution de 512×512 pixels. Concernant la sensibilité d'une mesure KFM, elle est d'environ 10 mV. Cette sensibilité est vérifiée à chaque mesure KFM en ajustant les paramètres de la boucle de rétroaction (PID).

II.2.3 Application à l'étude de fils uniques

L'étude d'objets non plans en champ proche présente des spécificités par rapport à l'analyse de couche mince. Le relief des fils a en effet des conséquences sur les conditions de mesures, mais aussi sur les résultats des mesures KFM et SCM.

II.2.3.1 Mesure topographique

Pour l'analyse topographique de structures filaires, la taille des objets à analyser est à prendre en considération. Pour l'étude des nanofils dont le diamètre moyen se situe autour de 100 nm, l'imagerie topographique ne présente aucune difficulté, nous le verrons par la suite en mode contact, les fils peuvent être déplacés par la pointe, nécessitant de les fixer au substrat.

Pour les microfils, une des conditions à respecter pour limiter l'endommagement de la pointe et de balayer « parallèlement » à l'axe du microfil. Un balayage perpendiculaire peut se faire à des vitesses plus basses, pour éviter de détériorer la pointe sur la marche de topographie que représente la hauteur du fil. La fixation de ces fils au substrat se révélera ici aussi nécessaire pour le mode contact.

II.2.3.2 Mesures KFM sur nanofils

La forme géométrique de la sonde utilisée pour les mesures AFM implique une interaction électrostatique complexe avec l'échantillon. Cependant, sur la base d'un modèle simple, la capacité totale C_{tot} entre la pointe et l'échantillon peut se décomposer en une somme de trois termes: la capacité levier-échantillon C_{levier} , la capacité cône-échantillon $C_{\text{cône}}$ et la capacité de l'extrémité de la pointe avec l'échantillon C_{pointe} . Ce modèle simple est représenté sur la Figure II-30 a). Pour l'étude de nanofils dont le diamètre est de quelques dizaines de nanomètres, il est important de noter que l'interaction électrostatique se complexifie de par la forme géométrique des objets (Figure II-30 b). La question qui se pose est donc de savoir quelle est l'influence de cette interaction électrostatique sur les mesures en mode KFM pour l'étude de structures nanofils ?

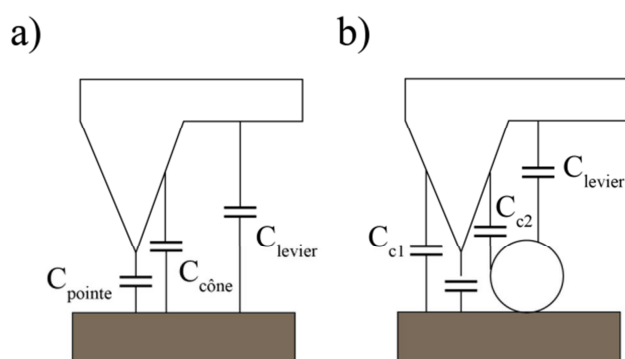


Figure II-30: Interactions électrostatiques entre la pointe et a) l'échantillon seul, b) l'échantillon avec la présence d'un fil. La capacité du cône est modifiée à proximité du fil. $C_{\text{cône}}$ peut être traduite en $C_{c1} + C_{c2}$ où C_{c1} est la capacité du cône avec le substrat et C_{c2} avec le fil. La capacité entre le levier et le fil se trouve aussi modifiée mais cela est négligeable devant les autres capacités.

Deux aspects sont à prendre en compte : d'une part, l'effet des différentes contributions capacitives sur la valeur mesurée du CPD et d'autre part, la distance pointe-échantillon qui joue un rôle prépondérant sur la résolution spatiale. Les deux aspects sont évidemment fortement corrélés.

Pour le premier aspect, il convient de discuter la relation (II-28). On constate que la force électrostatique est annulée lorsque la polarisation V_{dc} correspond à la différence de potentiel de contact indépendamment de la séparation entre la pointe et l'échantillon. Cependant, plusieurs études ont montrées une dépendance du V_{CPD} avec la distance sur différents types d'échantillons et sous diverses conditions environnementales [189-192]. En pratique, le V_{dc} mesuré correspond à une moyenne pondérée des potentiels locaux présents à la surface d'un échantillon sous la sonde. Le facteur de pondération dépend directement du gradient de la capacité totale C_{tot} discuté précédemment ainsi que de la position de la pointe sur la surface de l'échantillon. Comme présenté par Jacobs *et al.*, la surface d'un échantillon peut être modélisée comme n électrodes idéalement conductrices de potentiel constant V_i [160]. Dans ce cas, la polarisation continue appliquée au levier pour annuler la composante de la force électrostatique s'exprime sous la forme:

$$V_{dc} = \frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial C_i}{\partial z} \Big|_{z_0} \cdot V_i \right)}{\sum_{i=1}^n \frac{\partial C_i}{\partial z} \Big|_{z_0}} \quad (II-30)$$

où $\frac{\partial C_i}{\partial z} \Big|_{z_0}$ est la dérivée de la capacité C_{tot} entre la sonde et la $i^{ème}$ électrode de l'échantillon à une distance z_0 de la surface de l'échantillon. La valeur du potentiel mesuré V_{dc} dépend donc de la géométrie de la sonde et de la taille des objets analysés, mais aussi de son environnement. Ainsi, pour obtenir la valeur réelle de la différence de potentiel de contact à l'échelle nanométrique, les signaux de KFM mesurés doivent très souvent être interprétés en utilisant un modèle qui prend en compte la géométrie complète de l'échantillon et de la pointe, ce qui en pratique n'est pas toujours simple. Le lecteur intéressé peut consulter les travaux de Borowik *et al.* pour plus d'informations [193]. Gil *et al.* [194] ont clairement montré que la contribution capacitive du levier et du cône joue un rôle prépondérant sur la force électrostatique dès lors que la séparation pointe-échantillon dépasse quelques nanomètres (typiquement 5 nm). Elias *et al.* confirment ces résultats et affirment que pour une distance pointe échantillon de 30 nm, qui est couramment utilisé en AFM, le levier contribue pour environ 60 % à la force électrostatique totale [195]. Pour le deuxième aspect, la résolution spatiale en mode KFM peut être définie comme la capacité à résoudre deux régions adjacentes possédant des propriétés électriques différentes (matériau différent, charge locale...). Ceci peut être représenté par une aire latérale de diamètre d sous la pointe, où les lignes de l'interaction électrostatique sont concentrées. La Figure II-31 illustre le fait que si la distance pointe-échantillon augmente, l'aire latérale de l'interaction augmente.

Cadet *et al.* ont démontré que la résolution spatiale varie à la fois par le diamètre de la pointe et par la hauteur de lift. Cette variation suit une relation en \sqrt{Rz} pour $z < R$ et $R+D$ pour $z > D$ [79].

En pratique, afin d'écartier tout artefact de mesures en mode KFM, il convient de travailler très proche de la surface (avec typiquement une hauteur de lift proche de 0 nm) mais aussi de comparer les résultats obtenus avec d'autres techniques comme l'XPEEM.

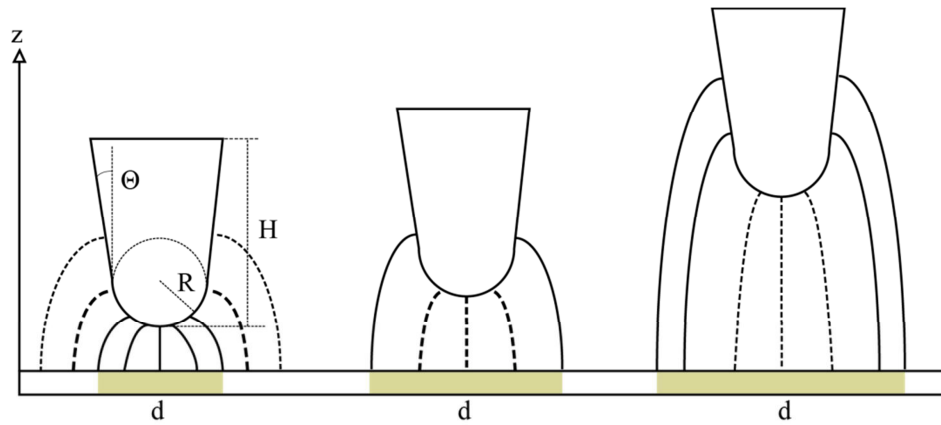


Figure II-31 : Représentation schématique de l'élargissement de la zone d'interaction électrostatique sous la pointe en fonction de son éloignement du substrat. Le cône joue un rôle plus important pour de grandes distances de séparation ce qui se traduit par une dégradation de la résolution spatiale d . La meilleure résolution spatiale est obtenue pour des pointes à fort facteur d'aspect (H grand et Θ petit) et proches de l'échantillon

II.2.3.3 Mesures SCM sur nano et microfils

Tout comme en mesure KFM, les contributions capacitives liées à la forme géométrique de la sonde mais aussi à la forme de l'objet étudié jouent un rôle non négligeable. Dans le cas d'échantillons plans, on montre expérimentalement que ces contributions capacitives ont un effet limité lorsque la mesure SCM est faite en bord d'échantillon, ce qui permet de bénéficier d'une sensibilité élevée et d'une dynamique de mesure maximale [196]. Cette configuration se retrouve dans le cas de microfils couchés sur un substrat, dont le diamètre avoisine quelques microns. Cependant, pour l'étude de nanofils de silicium, dont le diamètre n'excède pas la centaine de nanomètres, cette condition n'est pas respectée et il convient d'être prudent sur les résultats obtenus.

L'impact du substrat sur la mesure SCM a également été pris en compte. La Figure II-32 représente schématiquement une mesure SCM sur un substrat plan oxydé et sur un fil oxydé déposé sur substrat oxydé. Dans ce dernier cas, le schéma électrique équivalent est représenté. Afin de minimiser l'influence de la capacité substrat-fil sur la mesure, un substrat silicium fortement dopé ($\sim 10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$) a été utilisé pour nos études.

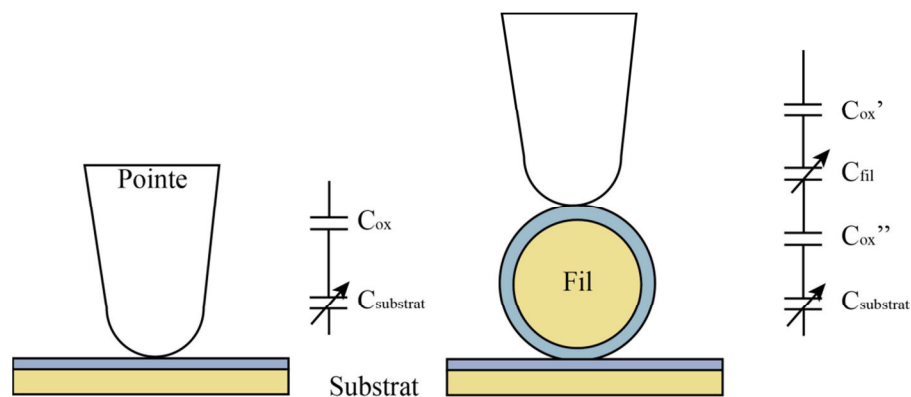


Figure II-32 : Représentation schématique d'une mesure SCM sur un substrat plan oxydé et sur un fil oxydé déposé sur substrat oxydé et équivalence électrique. Les parties oxydées sont représentées en bleu.

II.3 Méthodes microscopiques complémentaires

II.3.1 Microscopie par nano-sonde Auger

II.3.1.1 Principes

A la manière de l'XPEEM, la microscopie à sonde Auger est une technique hybride combinant la spectroscopie Auger et la microscopie électronique à balayage. Une sonde électronique de taille nanométrique balaie la surface de l'échantillon. Ce balayage provoque l'émission d'électrons primaires ou secondaires, employés dans l'imagerie classique, ainsi que l'émission d'électrons Auger. Il est alors possible de collecter ces électrons Auger et en fonction de leur énergie cinétique de remonter à la nature du matériau étudié. La microscopie Auger est une technique nous servant à l'analyse *élémentaire* de la composition des fils étudiés.

La génération d'électrons Auger est liée aux transitions inter couches électroniques qui ont lieu lors du processus d'ionisation d'un électron des niveaux de cœur. La Figure II-33 schématise ce mécanisme. Un faisceau d'électrons ionise les atomes de l'échantillon, qui, lors du processus de désexcitation non radiative, émet un électron appelé électron Auger.

Dans la configuration de la Figure II-33, l'énergie de l'électron Auger E_{Auger} est défini par la relation suivante :

$$E_{\text{Auger}} = (E_K - E_L) - E_M \quad (\text{II-31})$$

Ici E_K , E_L et E_M définissent les énergies de liaison des électrons des différentes couches. Les principales transitions que nous observerons lors de nos analyses sont KLL et LMM.

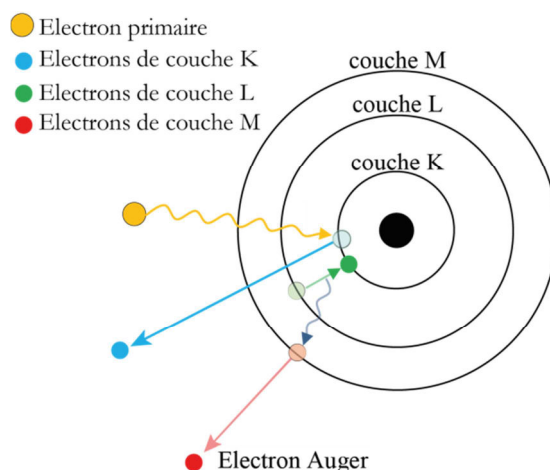


Figure II-33 : Processus Auger suite à l'excitation d'un électron de la couche K par un électron primaire.

II.3.1.2 Information d'intérêt pour l'étude des fils dopés

La microscopie à nanosonde Auger apporte plusieurs informations complémentaires intéressantes lors de l'étude de structures filaires de diamètre inférieur au micromètre. La résolution spatiale de cette technique nous permet de vérifier les protocoles de désoxydation de manière précise. De plus nous pouvons détecter avec cette méthode des transitions et des gradients élémentaires, à condition que les différentes concentrations se trouvent au-dessus du seuil de sensibilité ($\sim 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$).

II.3.1.3 Instrument utilisé

Le Phi 700 xi comprend une baie électronique permettant l'alimentation et la gestion des différents composants électriques du nanoAuger. Enfermé dans une chambre acoustique pour réduire les vibrations et ainsi améliorer la qualité et la résolution des images, le bâti d'analyse comprend la colonne électronique / analyseur, un sas d'introduction ainsi qu'un canon d'abrasion ionique à Argon pour effectuer de la profilométrie en profondeur.



Figure II-34 : Phi 700Xi, composé d'un ordinateur de commande, d'une baie électronique et d'une chambre acoustique enfermant le bâti d'analyse.

Le balayage électronique de l'échantillon est classique, un faisceau électronique est généré par émission de champ (FEG). Diverses optiques permettent de focaliser le faisceau sur l'échantillon et de balayer la surface. L'analyseur et la colonne du canon électronique sont coaxiaux dans le nanoAuger comme le montre la figure II-35. Ceci permet de s'affranchir des effets d'ombrages et d'offrir une haute sensibilité quel que soit l'angle d'inclinaison de l'échantillon. L'analyseur utilisé est un analyseur à miroir cylindrique (CMA), ces analyseurs ont la particularité d'offrir une transmission relativement haute ($\sim 14\%$), d'où une sensibilité accrue par rapport à un analyseur hémisphérique. Les pics Auger présentant une largeur intrinsèque supérieure à celles des pics de niveaux de cœur, la résolution énergétique nécessaire pour une analyse Auger est un facteur moins primordial. De plus le fond lié aux électrons primaires rétrodiffusés est particulièrement intense et croît avec l'énergie cinétique, impliquant la nécessité d'une forte sensibilité pour conserver un rapport signal sur bruit exploitable. Pour ces deux raisons, il est préférable d'utiliser un analyseur offrant une grande sensibilité plutôt qu'un analyseur présentant une forte résolution énergétique.

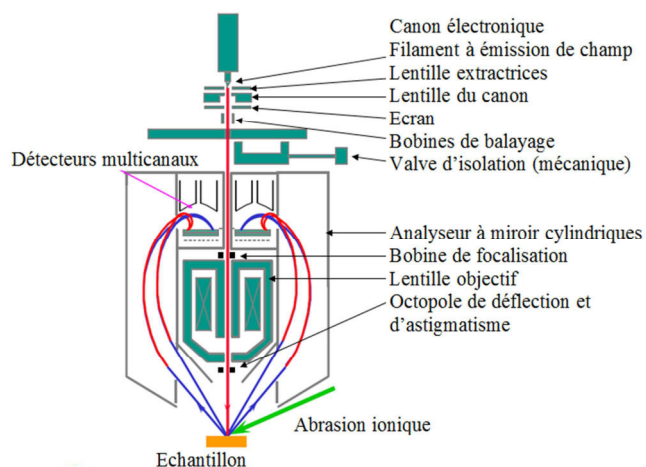


Figure II-35 : Optiques principales de la colonne du microscope Auger

La taille de sonde en Auger est le paramètre dominant la résolution spatiale de l'analyse. Le Tableau II-2 résume les différentes résolutions spatiales atteignables en microscopie d'électrons secondaire ainsi qu'en analyse Auger, pour différents courant et tension du faisceau électronique.

Tableau II-2 : Résolutions spatiales au sein du Phi-700Xi pour l'analyse d'électrons secondaire et Auger.

Mode	Tension/Courant	Résolution (nm)
SEM	3kV/1nA	41,0
SEM	5kV/1nA	26,5
SEM	10kV/10nA	18,9
SEM	10kV/1nA	13,3
SEM	20kV/1nA	5,9
Auger	20kV/1nA	7,4

Les profondeurs d'information récoltées sont commandées par les mécanismes identiques à ceux vus pour la photoémission. Les électrons Auger allant jusqu'à des énergies cinétiques de 2 keV dans le cadre de notre étude, les profondeurs d'informations dans le silicium ou le GaN ne dépasseront pas la dizaine de nanomètres.

L'utilisation couplée de ces deux techniques de caractérisation non destructives permet la détermination chimique complémentaire de nos objets d'études. Le nanoAuger apportant en ce sens une résolution spatiale supérieure au NanoESCA, le NanoESCA apporte quant à lui les informations chimiques et de travaux de sortie locaux. Ces études peuvent par ailleurs être réalisées dans des conditions d'ultravide consécutives sans remise à l'air par le biais de l'utilisation d'une valise de transfert et de l'utilisation d'une chambre de réactivité sous vide permettant le changement de support échantillon.

II.3.2 Spectrométrie de masse d'ions secondaires

La spectrométrie de masse d'ions secondaires est une technique d'analyse servant à la caractérisation de surface mais aussi de volume d'un matériau. Le ToF-SIMS repose sur la la séparation et le comptage d'ions de masses différentes par la mesure de leur temps de vol dans une colonne vers un détecteur. Cette technique permet l'acquisition en parallèle de tous les ions (jusqu'à des masses $\sim 10\,000$ u.m.a) avec une résolution en profondeur permettant l'analyse de monocouches atomiques, et sur des échantillons de natures diverses (métal, semi-conducteur, isolant, organique) [197] [198]

II.3.2.1 Principes : SIMS et ToF-SIMS

En ToF-SIMS, un faisceau pulsé (inférieur à une nanoseconde) d'ions primaires provoque l'expulsion d'ions secondaires de la surface du matériau à la suite de la collision des ions primaires avec la surface. Par l'application d'un potentiel V entre la surface de l'échantillon et du système de détection les ions sont accélérés à une même énergie cinétique E_c .

$$E_c = z(E_0 + V) = \frac{1}{2}mv^2 \quad (II-32)$$

où z est la charge électrique de l'ion, m sa masse, v sa vitesse et E_0 l'énergie initiale de l'ion juste après l'ionisation et avant l'accélération. Les ions possèdent alors la même énergie cinétique pour des masses différentes (E_0 étant négligeable devant V), ils possèdent donc des vitesses différentes. L'expression du temps de vol t_v permet de remonter à la masse de l'ion :

$$t_v = s \sqrt{\frac{m}{2z(E_0 + V)}} \quad (II-33)$$

Où s est la longueur du tube de vol. Par conséquent, un ion de rapport m/z élevé aura un temps de vol plus long. La résolution de masse du spectromètre correspond donc à une résolution temporelle entre l'arrivée de deux ions successifs.

La discrimination des ions suivant leur masse se fait dans l'analyseur à temps de vol. Le ToF-SIMS utilisé ici repose sur un analyseur à temps de vol équipé d'un réflectron. Les ions pénètrent dans le tube de vol et poursuivent leur trajectoire jusqu'à atteindre le réflectron. Les ions sont alors soumis à un champ électrique les repoussant dans la direction opposée. Les ions possédant un fort rapport m/z parcourent un trajet plus important et ce plus lentement (cf. Figure II-36 b.), ils sortent alors de ce tube de vol en retard par rapport aux ions plus légers.

Ces ions possédant des temps de vol différents frappent alors un détecteur avec des temps d'arrivée caractéristiques de leur masse. Ce détecteur est une MCP similaire au PEEM, les ions engendrent des électrons secondaires, puis génèrent des photons détectés par un photodétecteur. Ce bombardement est effectué par balayage, chaque pixel de la cartographie correspond à un bombardement d'ions primaires, la résolution spatiale est alors déterminée par la taille du faisceau.

La Figure II-36 représente les différents éléments d'un spectromètre à temps de vol. Deux modes d'utilisation sont possibles. Le mode statique où le canon d'analyse est employé à faible courant (picoampère), la surface est analysée en retirant moins de 1% de la monocouche atomique de surface. Cela permet de déterminer l'état de la surface sans l'altérer (post traitement par exemple). Le mode dynamique quant à lui utilise un plus fort courant (nanoampère), cela provoque l'érosion rapide de l'échantillon (une à plusieurs couches monoatomiques par cycle). Ce mode permet d'analyser en profondeur la distribution des éléments. L'utilisation continue de la source

empêche cependant l'utilisation de ce mode en ToF-SIMS et provoque des effets dynamiques[199] .

En ToF-SIMS l'analyse en profondeur s'effectue par l'utilisation de deux canons (dual beam), le canon d'analyse et le canon d'abrasion. Une analyse est effectuée avec le canon d'analyse, puis une abrasion est réalisée avec le second canon, après un temps de repos, une seconde analyse est effectuée. En répétant ce cycle, il est possible d'analyser le matériau sur plusieurs micromètres de profondeur avec une résolution de 0,5 nm[200].

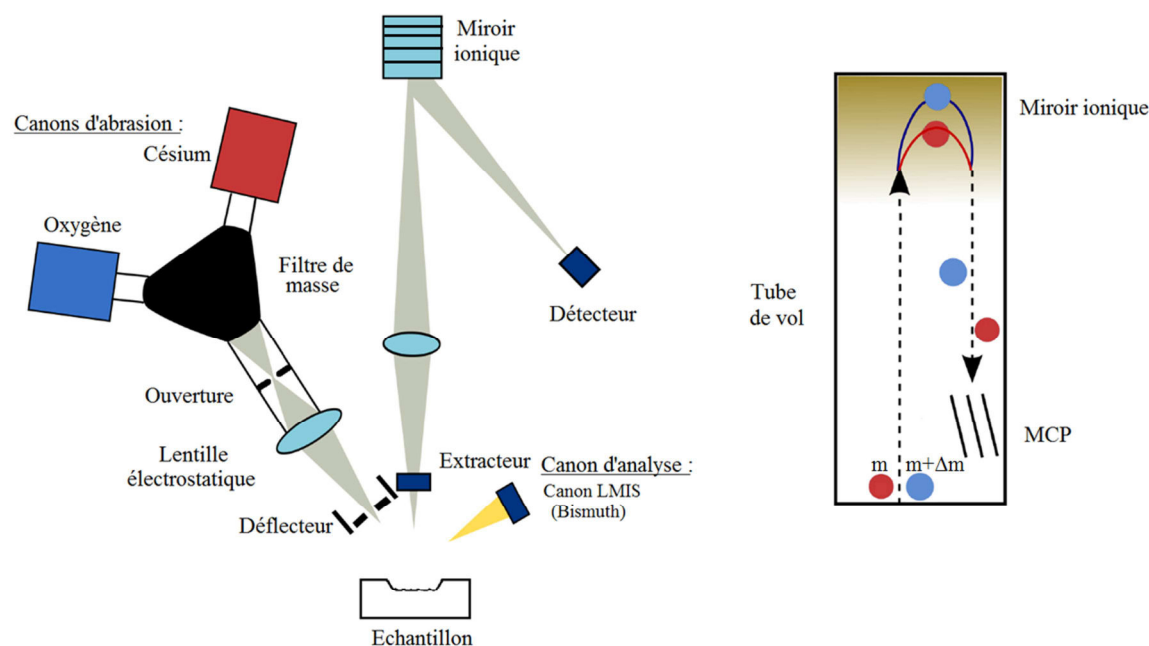


Figure II-36 : Schéma de principe du ToF.SIMS. Une source d'ions primaires vient frapper l'échantillon entraînant l'émission d'ions secondaires accélérés par l'extracteur. En fonction de leurs masses ils parcourent alors un trajet plus ou moins important et rapidement dans le tube de vol.

II.3.2.2 Information d'intérêt pour l'étude des fils dopés

Nous l'avons vu au chapitre précédent, la spectroscopie ToF-SIMS est peu adaptée à l'analyse d'objet possédant des facteurs de formes élevés. En utilisant des protocoles de préparation précis il est cependant possible d'obtenir des informations avec une résolution latérale suffisante à l'étude de microfils. Les résolutions spatiales du ToF-SIMS, latérale et en profondeur permettent d'obtenir des images en trois dimensions de la distribution des dopants. Bien que la spectroscopie par émissions d'ions secondaires ne permette pas de discriminer les dopants actifs des dopants neutres, cette technique apporte toutefois des informations essentielles sur la distribution radiale et axiale des éléments.

II.3.2.3 Instrument utilisé

La spectroscopie de masse d'ions secondaires a été effectuée grâce à un spectromètre IonToF TOF.SIMS⁵. Cet appareil se compose d'un sas d'entrée permettant de conserver un vide poussé dans la chambre d'analyse où se trouvent les sources, le tube à temps de vol et le détecteur. Le support échantillon permet de mettre une dizaine d'échantillon d'environ 1 cm² à la fois.

Deux canons d'abrasion sont disponibles : césium (augmente le rendement d'ionisation des éléments électronégatifs.) et oxygène (augmente le rendement d'ionisation des éléments électropositifs), pour l'analyse, un canon LMIS (liquid metal ion source) de Bismuth est employé.

Lors de l'analyse des échantillons de GaN la source d'abrasion utilisée est la source césium pour des considérations d'efficacité, permettant d'analyser le gallium et le silicium mais nous privant d'informations sur l'azote.

Ions Primaires / Secondaires																					
H																	He				
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra	Ac																			
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu								
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr								

Figure II-37 : Tableau d'efficacité d'ionisation. La colonne IV peut être observée en utilisant les deux sources d'abrasion.

II.4 Conclusion :

Les différentes techniques d'analyse développées ici possèdent chacune leurs limitations et leurs points forts. Elles sont employées au cours de ce manuscrit dans le but de répondre à la problématique que nous nous sommes posée sur le dopage de structures filaires semi-conductrices dopés. L'XPEEM, la SCM et le KFM nous fournissent trois types d'informations s'inscrivant dans le cadre de cette étude.

L'XPEEM permet de déterminer le travail de sortie absolu de la structure et de mettre cela en relation avec les états chimiques des différents éléments en surface des fils étudiés. Les résolutions de l'XPEEM sont adaptées pour l'étude de telles structures avec une sensibilité de l'ordre de 20 meV, et une résolution énergétique descendant jusqu'à 200 meV en synchrotron. La résolution latérale est suffisante (~ 100 nm) que ce soit dans le cas des fils nano et micrométriques pour déterminer des contrastes axiaux et, nous le verrons, radiaux

La SCM permet d'obtenir rapidement le type de dopage présent par la mesure de la variation de capacité et ce avec une résolution spatiale encore meilleure. Le mode contact nous le verrons est un mode problématique dans le cas de ces structures.

Le KFM quant à lui permet de produire des données relatives au travail de sortie avec une résolution spatiale de quelques dizaines de nanomètre mais ce, au détriment du caractère absolu de la mesure. Le KFM fournissant une information de différence de potentiel, les valeurs mesurées le sont par rapport aux caractéristiques de la pointe. Néanmoins la résolution électrique (~ 10 meV) dépasse celle de l'XPEEM permettant d'obtenir des mesures d'autant plus précises.

Enfin les techniques complémentaires (Auger et ToF-SIMS) possèdent un rôle de soutien nous apportant des indications utiles dans la détermination de la distribution du silicium élémentaire mais n'apportent pas d'information sur l'activation des dopants.

Chapitre III Méthodes de préparation des échantillons de fils semi-conducteurs

Les différentes méthodes de microscopie utilisées au cours de cette thèse imposent des exigences quant à la nature des échantillons utilisables. Nous allons voir dans ce chapitre les méthodes de report les plus appropriées pour le transfert de nanofils et de microfils vers leur substrat d'analyse. Les raisons dans le choix des substrats sont liées à la nature des fils déposés et des méthodes de caractérisations employées par la suite. Enfin nous nous intéresserons aux différentes préparations d'échantillons nécessaires à la bonne exécution des mesures.

III.1 Dispersion sur un substrat

III.1.1 Sécurité

Les risques liés aux nanoparticules sont encore assez peu connus. En raison des différents risques liés à l'inhalation de ces particules fines, des précautions ont été prises durant cette thèse. Au cours des transferts qu'ils soient mécaniques ou par voie liquide, nous veillons à suivre deux règles élémentaires :

- Le port d'un EPI, à savoir un masque FFP3, des lunettes de protection et d'une blouse.
- La limitation des lieux de transfert aux hottes aspirantes à vitres mobiles.

L'intérêt de ces mesures est développé en annexe B. Grâce à ces précautions on limite grandement le risque d'exposition aux nanoparticules (risque déjà faible compte tenu de la faible quantité de matières présente lors d'un transfert).

III.1.2 Motivation et choix du substrat

III.1.2.1 Objectifs

Les différentes techniques employées au cours de ce travail possèdent, comme on l'a exposé au Chapitre II, des contraintes propres (comme la sensibilité à une topographie de surface marquée) empêchant ou limitant l'étude d'échantillons de fil verticaux, tels qu'obtenus après croissance. De plus, dans l'objectif d'observer des fils possédant un dopage hétérogène avec une jonction axiale, il est nécessaire de transférer ces fils depuis leur substrat de croissance (où ils sont verticaux) sur des substrats convenablement choisis où ils seront disposés horizontalement.

III.1.2.2 Critères pour le choix du substrat

Le choix du substrat est une composante importante dans la qualité des résultats que l'on souhaite obtenir. D'un point de vue strictement technique, les substrats se doivent d'être, suffisamment robuste pour la manipulation, la découpe et le transfert des fils. Ils doivent aussi permettre un bon compromis parmi les critères listés ci-dessous :

- Conductivité électrique : cette condition est particulièrement importante pour les mesures. En XPEEM, le substrat doit permettre un bon contact électrique avec les fils dispersés et une mise à la masse du spectromètre pour éviter les effets de charge. En SCM, le choix d'un substrat conducteur permet d'éviter les capacités parasites.
- Rugosité de surface : de manière générale, la rugosité de surface doit être minimisée pour de bons contacts électriques et une bonne tenue mécanique des fils dispersés. Tenue liée aux forces de van Der Waals et dans un second temps aux forces électrostatiques [201, 202]
- Interférence de raies photoélectriques : en XPEEM, de manière à maximiser d'une part le contraste des images spectroscopiques de niveaux de cœur et d'autre part la fiabilité des analyses en micro-spectroscopie, il convient d'éviter un substrat de composition proche de celle des fils. Nous verrons par la suite que cette condition n'a pas pu toujours être respectée.
- Mesure du travail de sortie local : il est important que la surface du substrat possède un travail de sortie homogène car il sert de référence dans les méthodes de champ proche et pour la cartographie en XPEEM (fiabilité dans la correction de la dispersion). Le contraste des images spectroscopiques au seuil de photoémission peut être affaibli si le travail de sortie du substrat est proche de celui des fils.
- Aspect multi-techniques de l'étude : ponctuellement, la mise en œuvre de méthodes d'analyse complémentaires impose, suite à des expériences antérieures au laboratoire, l'emploi d'un substrat spécifique (cas de l'ITO pour les analyses ToF-SIMS).
Il a été souvent difficile de disposer d'un substrat satisfaisant les critères de toutes les techniques mises en œuvre.

III.1.2.2.1 Conductivité électrique

Le substrat de silicium dopé est un excellent substrat d'un point de vue conductivité et ses protocoles de désoxydation sont simples et éprouvés. Ce substrat a été utilisé en première intention au vue des résultats obtenus par les personnes du LTM sur les nanofils de silicium en microscopie SCM. La nécessité de posséder des substrats identiques a été dictée par la volonté de pouvoir comparer directement les résultats.

Le nitrure de titane employé pour les analyses de fil de silicium quant à lui est peu cher, il s'agit en réalité d'un dépôt de quelques centaines de nanomètres sur une simple plaque de silicium. Ce substrat ne semble cependant pas posséder d'excellentes propriétés électriques, des effets de charges ayant été observés en synchrotron. La surface de TiN est par ailleurs toujours partiellement oxydée et la désoxydation n'est pas aisée.

III.1.2.2.2 Interférence de raies photoélectriques

Le silicium dopé répond à tous les critères sauf évidemment celui des interférences de raies photoélectriques avec le silicium. Cependant, bien que le silicium dopé possède des travaux de sortie et des énergies de liaisons au niveau de cœur identiques au micro et nanofils de silicium, il nous a été possible d'imager des nanofils de silicium sur silicium dopé. Avec le GaN ce substrat est un candidat idéal de ce point de vue.

Le TiN de son côté ne montre pas de recouvrement avec le Si, cependant l'azote du TiN interfère avec l'azote des microfils de GaN.

III.1.2.2.3 *Aspect multi-techniques*

L'ITO (indium tin oxide) est un substrat utilisé uniquement en SIMS. Voulant observer la distribution radiale des atomes de silicium dans le GaN, il est impossible de choisir le silicium comme substrat. En fonction des raisons de contraste négatif/positif exposé au chapitre précédent, l'ITO nous a été conseillé par les chercheurs des faisceaux d'ions.

III.1.2.3 Repérage physique des fils

La volonté d'effectuer des mesures en parallèle sur le même échantillon et plus spécifiquement sur les mêmes fils nous a amené à réaliser des repères physiques sur les substrats avant dispersion. Premièrement en face arrière, une lettre permettant de désigner l'échantillon est gravée à la pointe tungstène, cette lettre asymétrique permet de replacer directement l'échantillon dans la bonne orientation. Ensuite sur certains échantillons nous avons réalisé des croix de repérage au FIB (Focused Ion Beam, ions Gallium). La Figure III-1 représente l'une de ces croix asymétriques réalisées. Elles mesurent une cinquantaine de micromètres de long pour une profondeur dépassant les 200 nanomètres.

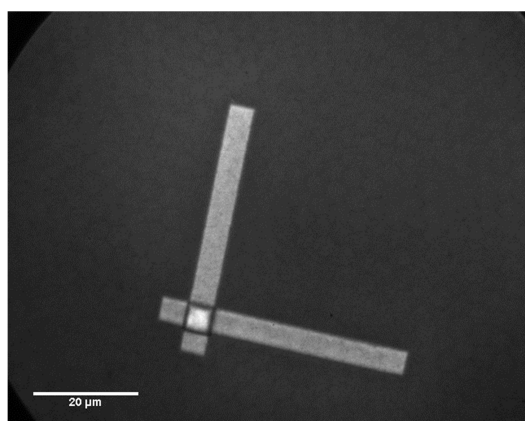


Figure III-1 : Image en PEEM direct d'une croix de repérage de 50 µm de longueur par bras réalisée au FIB sur substrat de TiN.

Ces croix servent à repérer optiquement les positions sur l'échantillon où la densité de fil est la plus importante. L'optique première étant néanmoins de pouvoir nous replacer avec exactitude sur le même fil entre les différentes expériences. Ceci est facilement réalisable entre le PEEM de laboratoire et l'Auger et un peu plus complexe avec l'AFM mais toutefois faisable. Le NanoESCA installé au synchrotron ne possédant pas de lecture de position, les croix deviennent superflues.

III.1.3 Dispersion des fils sur le substrat

Tout comme le choix du substrat, la dispersion des fils doit répondre à certains critères :

- Les fils doivent être en contact avec le substrat sur toute leur longueur pour éviter toute topographie supplémentaire rédhibitoire et assurer un bon contact électrique.
- La dispersion doit offrir une quantité suffisante de fils observables (i.e, intacts) sur une surface utile d'environ 500x500 µm (au minimum 10), ce qui implique un dépôt vers le centre de l'échantillon pour les études PEEM à cause du type de support échantillon que nous devons utiliser.

- Enfin la méthode doit être relativement simple à mettre en œuvre et doit tenir compte des propriétés mécaniques du substrat (fragilité des substrats de silicium dopé par exemple).

III.1.3.1 Méthodes mécaniques

Les premières méthodes de transfert que nous avons employées ont été les plus simples. Nous avons transféré les fils de leur substrat de croissance à leur substrat d'étude par voie mécanique. Les différentes méthodes sont le frottement, l'utilisation du cure-dent ou du scalpel. Les deux dernières étant conseillée par Martin Hjort de l'université de Lund travaillant lui aussi sur des nanofils[144]. Ces techniques possèdent leurs inconvénients.

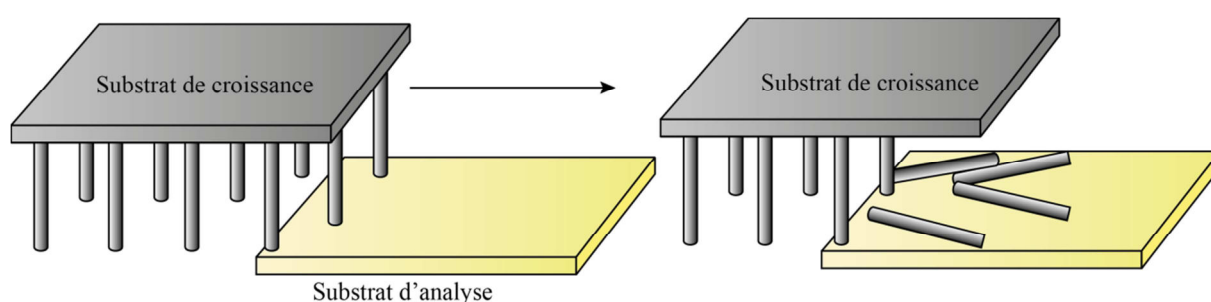


Figure III-2 : Représentation schématisée du report par frottement. Le substrat de croissance est frotté sur le substrat voué à l'étude.

Le transfert par frottement consiste à appliquer les deux substrats l'un contre l'autre et par un glissement latéral dans une direction unique transférer les fils. Le substrat de croissance se trouve au-dessus du substrat d'analyse comme le montre la Figure III-2 pour profiter de la chute des fils. Souvent, la majorité des fils se retrouvent sur le bord d'attaque du glissement et ces fils sont alors inobservables en PEEM. Une forte quantité de débris (morceaux de fil) est aussi observable à cet endroit et nuit aux observations en champ proche. Au cours du transfert, une bonne proportion de fils casse et seule une mesure de leur longueur permet de sélectionner les fils d'intérêt. Cette méthode n'est pas applicable aux fils trop courts (quelques μm et moins). Le report des fils par frottement s'est révélé efficace pour les fils de GaN sur TiN et les microfils de silicium à faible facteur d'aspect.

Le cure-dent comme le scalpel consiste à « gratter » le substrat de croissance avec ces outils juste au-dessus du substrat d'étude. Le sens de grattage devant les projeter vers le substrat d'étude. Ces méthodes de grattage se sont révélées inefficaces avec les microfils. Après observation au microscope du substrat d'étude aucun fil n'a pu être repéré. Nous estimons que le facteur de forme des microfils, bien plus faible que pour les nanofils, est à l'origine de ce résultat. En conclusion, ces trois méthodes « manuelles » possèdent l'inconvénient de ne pas permettre de contrôler suffisamment le transfert, et la disposition des fils. La qualité des fils est également aléatoire et la densité en surface des fils d'intérêt est faible.

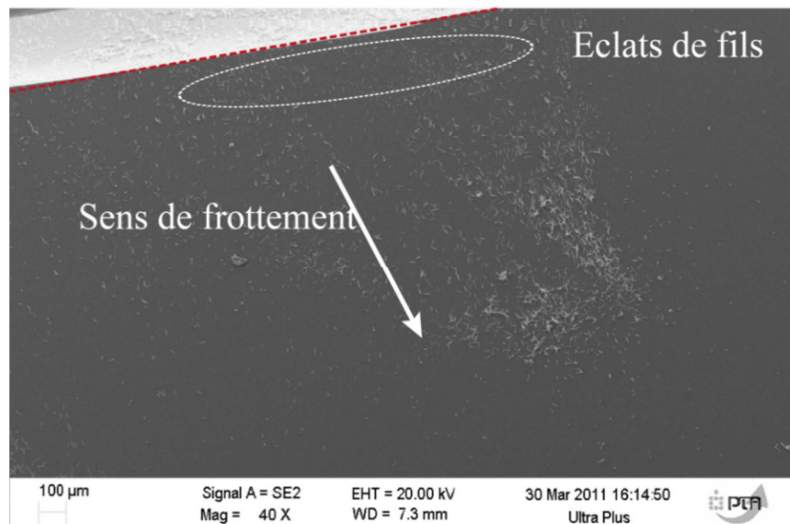


Figure III-3 : Image MEB d'un substrat de nitrure de titane après report de microfil de silicium par frottement, la distribution des fils est majoritaire vers le bord de l'échantillon où l'on peut apercevoir des éclats de fils.

III.1.3.2 Méthodes par prélèvement d'un fil unique

Le report par frottement de fils de GaN sur TiN s'est révélé inefficace. Dans le but d'obtenir des fils de GaN dans une zone rapprochée et avec une orientation contrôlée, nous avons réalisé le transfert de quelques fils grâce à système de prélèvement par micro-pinces (coll. P. Tchoulfian, LETI/DOPT/SCOOP). La méthode permet de prélever des fils *uniques* préalablement choisis et de les déposer sur le substrat de manière « déterministe » en choisissant leur position par rapport à un repère et leur direction. Cette technique a cependant pour inconvénient d'être lente et fastidieuse, le dépôt d'un fil peut prendre plusieurs minutes à la dizaine de minute. On ne connaît pas non plus l'influence directe du contact des pinces avec les matériaux en termes de contamination et de dégât structurel. Lors de la seconde campagne de mesures XPEEM au synchrotron qui sera décrite au Chapitre IV, nous avons utilisé un échantillon préparé dans ces conditions.

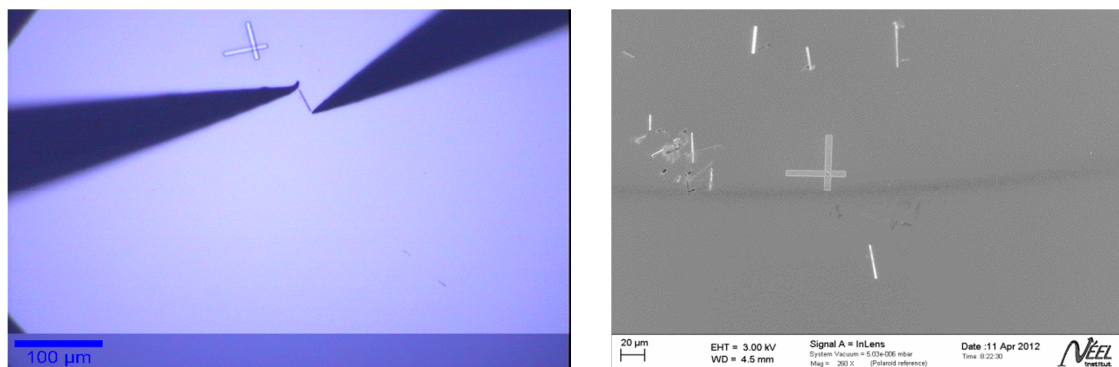


Figure III-4 : Image optique de la manipulation de microfils individuels de GaN à l'aide de micro-pinces et image MEB post-dépôt.

III.1.3.3 Méthodes en phase liquide

La dispersion peut être également effectuée par voie liquide. Pour ce faire on effectue la sonication du substrat de croissance dans un liquide organique (IPA, Ethanol, ...). Ceci pour but de séparer les fils de leur substrat. Par la suite grâce à une micro-pipette on prélève quelques gouttes de solution et on les dépose sur notre substrat d'étude. Les substrats en silicium peuvent être préalablement désoxydés par attaque chimique.

Cette méthode a un grand avantage en termes de dispersion des fils sur le substrat. Les fils se déposent sur toute la surface du substrat, au niveau du front de goutte. En prenant de faibles quantités de solution on peut restreindre les fils au centre de l'échantillon. Et si l'on souhaite augmenter la densité des fils, il suffit de redéposer de la solution sur le substrat. Dernier avantage, la densité de débris de fils est réduite et les fils après sonication possèdent pour la plupart l'intégralité de leur longueur.

Concernant les désavantages de cette technique, le solvant utilisé est organique et contamine potentiellement les fils en surface. Une étude Auger sur substrat de TiN après report de nanofil par voie mécanique et liquide a cependant montré des taux de carbone similaire sur le substrat à 27 % pour le report mécanique et 30 % pour le report en phase liquide.

Egalement, l'orientation des fils sur le substrat est aléatoire. Enfin, cette méthode ne s'applique pas aux micro-fils, après sonication et vérification par microscopie optique nous avons pu constater qu'aucun microfil n'avait été séparé du substrat de croissance. Nous attribuons ce résultat à l'importance du diamètre des microfils.

III.1.3.4 Protocole de stabilisation des fils pour le champ proche

III.1.3.4.1 *Problématique : Etude préliminaire*

En champ proche, nous avons réalisé une étude KFM sur des microfils de silicium déposés sur une couche de TiN. Après quelques lignes de balayage, sur l'échantillon, le fil n'apparaît plus sur l'image et la fréquence de résonance du levier se trouve décalée (Figure III-5 a). Pour ces premiers essais, une pointe silicium recouverte d'une couche mince de Pt/Ir a été utilisée. Après avoir soufflé sur la pointe Pt/Ir avec de l'azote, la fréquence de résonance redevient exactement la même qu'avant l'analyse du fil. Nous avons attribué cela à l'adhésion du microfil sur la sonde probablement liée à la différence de potentiel de contact entre le Pt/Ir et le silicium.

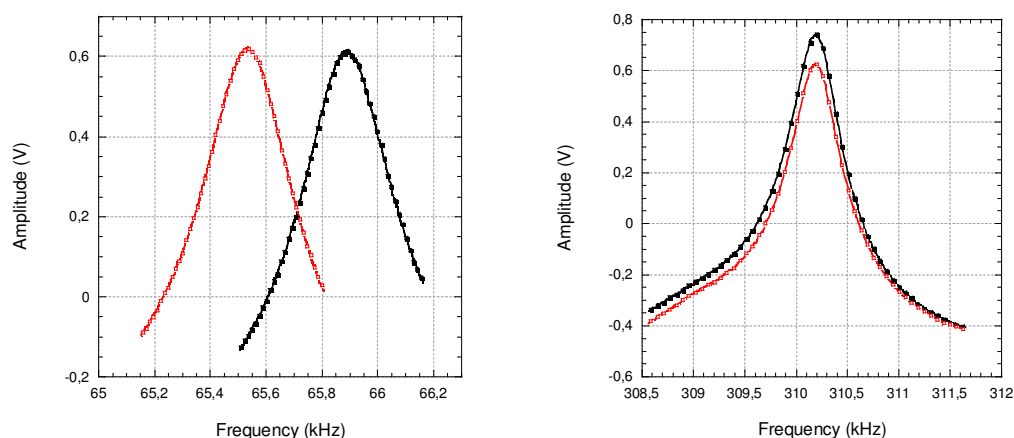


Figure III-5 : Gauche : fréquence de résonance d'une pointe Pt/Ir avant (courbe rouge) et après (courbe noire) un essai d'imagerie d'un microfil de silicium posé sur un substrat de TiN. La fréquence de résonance du levier revient à son état initial après retrait du microfil (non représenté). Droite : Expérience identique avec une pointe en silicium.

Dans le cas d'une pointe en silicium, le microfil de silicium ne se « colle » pas à la pointe. La fréquence de résonance reste stable. Cependant, le fil ne peut pas être imagé car l'interaction avec la pointe le déplace à la surface de l'échantillon. Pour empêcher que ce phénomène ne se reproduise nous avons décidé d'entraver les fils.

Lors de l'insertion dans le microscope électronique du FIB pour réaliser ces entraves, nous remarquons que certains fils de silicium déposés sur le TiN ne se retrouvent pas complètement

allongés sur le substrat (Figure III-6). Ils sont reliés uniquement par une de leurs extrémités au substrat, généralement le catalyseur d'or. Ici l'utilisation d'un jet d'azote permet de réduire le nombre de microfils non plaqués.

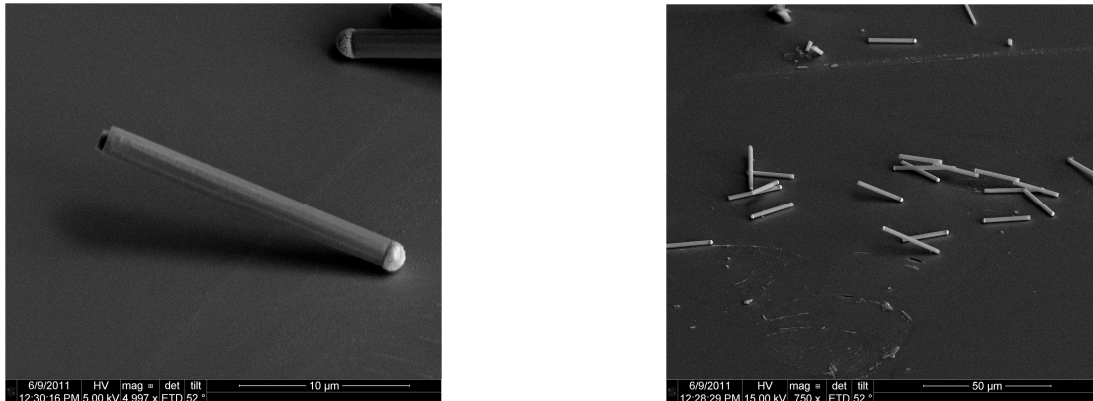


Figure III-6 : Image MEB de fils de silicium déposé sur un substrat de TiN, en contact avec le substrat par le catalyseur.

III.1.3.4.2 *Première méthode : réalisation de plots par F.I.B.*

Dans le but de contraindre ces fils sur le substrat nous avons réalisé sur plusieurs fils des entraves en tungstène grâce à un dépôt de tungstène par faisceau d'ion localisé, le résultat de telles entraves est présenté sur la Figure III-7.

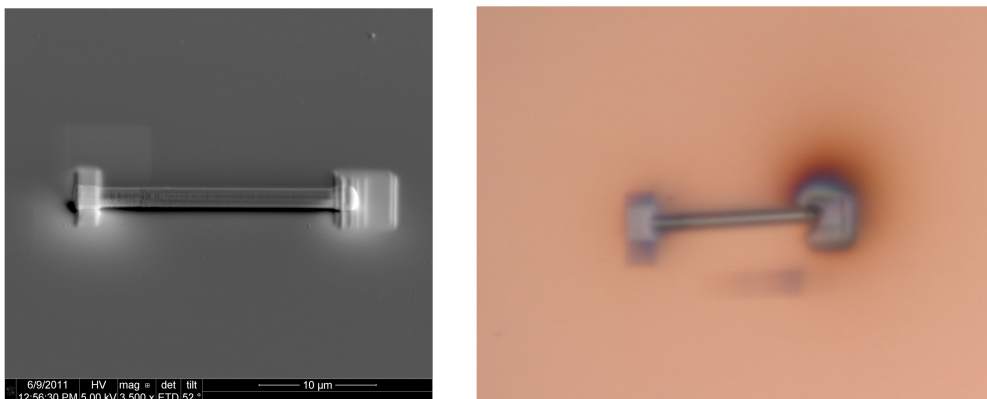


Figure III-7 : Images électronique et optique d'un microfils de silicium après dépôt de tungstène aux extrémités pour renforcer sa tenue mécanique au substrat

Ces entraves permettent de conserver le fil en place pendant une période légèrement plus importante mais toujours insuffisante pour imager un fil sur toute sa longueur en champ proche comme le montre la Figure III-8. Lors de l'analyse le fil de silicium a été déplacé vers la droite dans le sens de déplacement de la pointe et ce malgré ses entraves en tungstène.

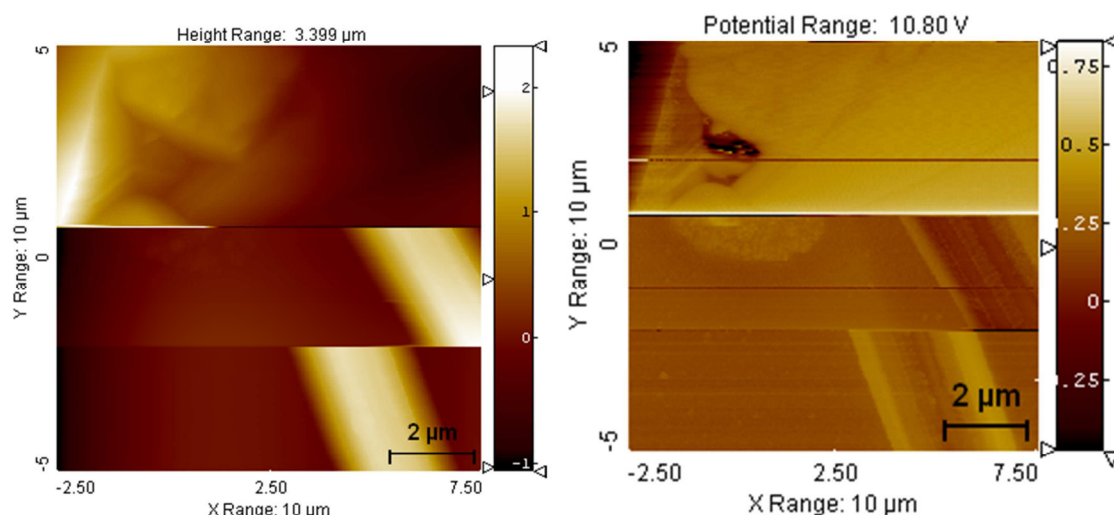


Figure III-8 : Image AFM (gauche) et KFM (droite) d'un microfil de Silicium (clair) déposé sur TiN entravé par des plots tungstène. L'entrave rompt et libère le fil qui se décale lors du balayage. La pointe balaye de gauche à droite et de bas en haut.

III.1.3.4.3 Seconde méthode : réalisation de plots en résine

Avec l'échec du maintien mécanique des microfils de silicium lors de l'analyse SCM après fixation tungstène nous avons décidé de fixer les microfils de GaN grâce à un dépôt de résine. La résine est électrosensible, elle recouvre l'intégralité de l'échantillon puis au sein d'un MEB, on insule les parties que l'on souhaite dégager, il ne reste alors que les plots en résine après retrait chimique de Qaula résine insolée. Cette résine permet un maintien parfait des fils. cun déplacement n'a pu être observé lors des analyses champ proche.

Le principal inconvénient de cette fixation est la charge électrostatique qui se crée à cause du caractère isolant de la résine et qui empêche ces échantillons d'être étudiés en PEEM. Enfin le retrait de la résine n'étant pas parfait il reste des résidus sur les fils, mis en évidence sur la figure ci-dessous.

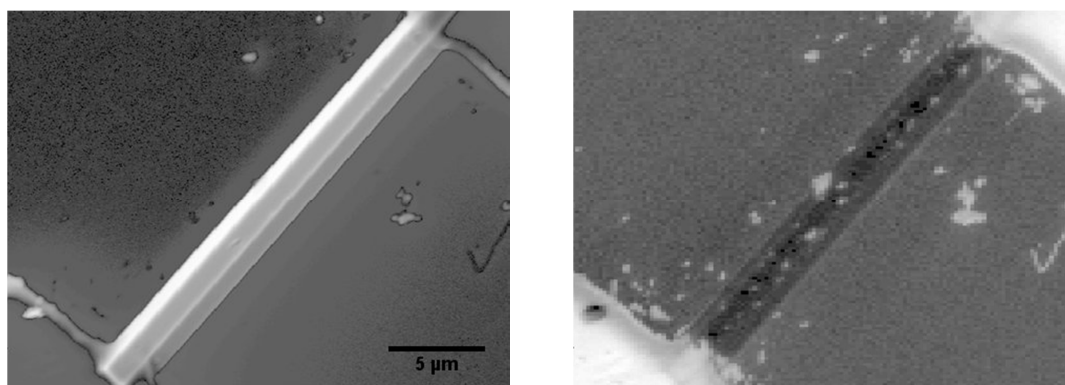


Figure III-9: A gauche, image MEB d'un microfil de GaN (en clair) arrimé par des entraves en résine. A droite image élémentaire du carbone, mettant en valeur les plots et les résidus de résine (en clair) sur le fil.

Les résultats SCM acquis lors de cette étude ont été obtenus sur des échantillons préparés de cette manière.

III.1.4 Préparation de surface avant analyse

Les méthodes de caractérisation employées étant très sensibles à la surface et souvent (mais pas systématiquement) mise en œuvre sous ultra-vide, nous cherchons à obtenir une surface la plus propre possible avant analyse. En dehors des précautions d'usage en termes de manipulation (port de gant, stockage, ...), il est nécessaire de minimiser la présence de carbone et d'oxydes en surface de nos échantillons. Usuellement dans les techniques de surface sous ultra-vide, l'élimination d'oxydes et de contaminants en surface est réalisée par une combinaison d'abrasion ionique et de chauffage de l'échantillon à plus ou moins haute température. Cette méthode n'est pas adaptée à nos surfaces par nature hétérogènes car les fils dispersés sont trop sensibles à l'effet d'une abrasion ionique. Nous avons dû recourir à une méthode combinant des traitements ex-situ de désoxydation et in-situ de « décontamination » de la surface. Nous décrivons par la suite les moyens que nous avons tenté de mettre en œuvre dans ce sens.

III.1.4.1 Désoxydation des fils de silicium

La désoxydation du silicium a lieu par attaque chimique à l'acide fluorhydrique (HF), cette technique simple est utilisée systématiquement depuis plus de 20 ans [203, 204]. La méthode que nous avons employée lors de cette étude est la désoxydation par bain de HF dilué à 1% pour des durées de quelques minutes. La Figure III-10 présente les spectres de photoémission Si 2p mesurés dans des conditions d'extrême sensibilité à la surface (excitation synchrotron de 161 eV, profondeur sondée de 1,3 nm) pour des substrats de silicium dopé ayant subi un chauffage à 600°C in situ suite à une désoxydation dans du HF 1% durant 3 min ou non. La désoxydation du silicium dans ces conditions est très efficace. La désoxydation peut être également vérifiée par Auger. Elle est effectuée ex-situ, il est alors nécessaire d'introduire les échantillons dans les bâtis sous vides dans des délais très brefs. Le temps moyen d'une introduction d'échantillon PEEM après désoxydation est inférieur à dix minutes.

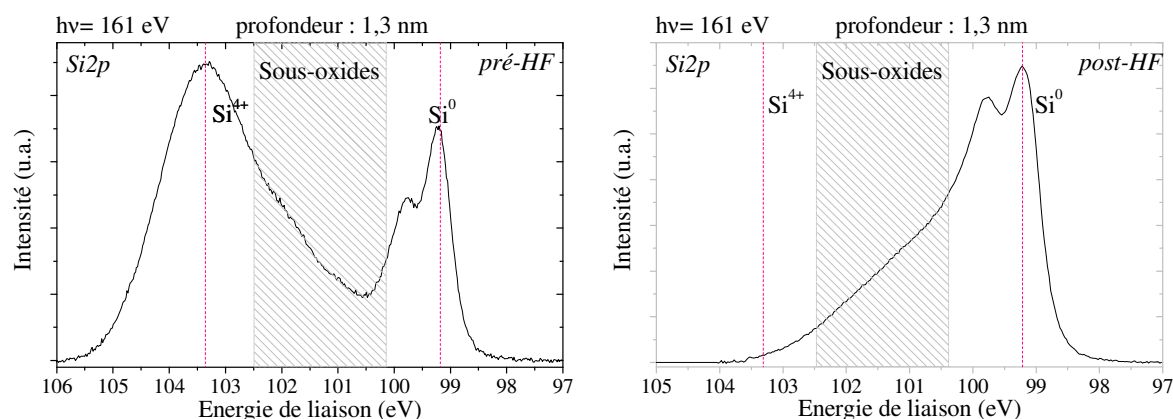


Figure III-10 : Spectre de niveaux de cœur du silicium 2p à une énergie de photon de 161 eV sur un substrat de silicium dopé avant et après désoxydation. Le pic à 103,3 eV représente l'oxyde de silicium SiO₂, ce signal disparaît après désoxydation pour ne laisser que la composante massive du silicium et un ensemble sous oxydes (pied après 100 eV). La profondeur d'information est ici de 1,3 nm.

La désoxydation par vapeur HF est une méthode plus agressive. Les vapeurs de HF à 40% ont un effet délétère sur le nitrure de titane générant des particules de quelques micromètres de long composées de titane d'azote mais aussi de carbone et d'oxygène(cf Figure III-11).



Figure III-11 : Nitrure de titane post attaque HF vapeur. La réaction de l'acide fluorhydrique avec le TiN a généré des structures visibles sur l'image de droite.

III.1.4.2 Nettoyage de surface

Nous avons examiné deux types de nettoyage de surface, in-situ par chauffage, et ex-situ par UV-ozone.

- Nettoyage ex-situ par UV-ozone

Il est possible de réduire le taux de carbone sur une surface par l'utilisation d'ozone [204]. Cette technique ne peut s'employer qu'ex situ à cause de la présence d'air à la surface de l'échantillon. L'ozone est généré par l'utilisation d'une lampe UV dans une enceinte restreinte. Pour ce faire nous avons utilisé deux sources d'UV, la lampe mercure démontée du bâti d'analyse et un stylet UV ayant des caractéristiques en termes d'énergie et de puissance similaires. L'efficacité de la décontamination ozone a été analysée sur le TiN par XPS, l'Auger étant trop contaminant en carbone. Au bout d'une heure d'exposition le taux de carbone chute de 45% à 15% (c.f. Figure III-12). L'inconvénient majeur de l'utilisation d'ozone est la forte oxydation du matériau. Parallèlement à la chute de carbone, la concentration d'oxygène en surface double passant de 20% à 40%. A cause de cela cette exposition a été limitée et la décontamination in-situ privilégiée.

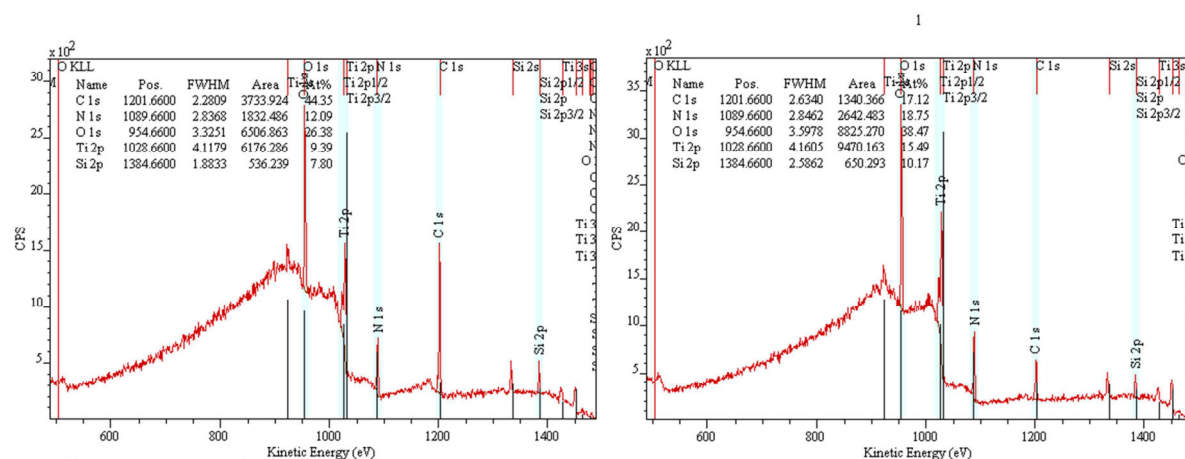


Figure III-12 : Spectre XPS général du TiN avant (gauche) et après (droite) insolation UV d'une heure. L'intensité du pic C1s décroît fortement après insolation.

- Nettoyage in-situ par chauffage

Nous réalisons un chauffage direct par effet Joule dans la chambre de préparation du PEEM grâce à une céramique chauffante. Ce chauffage a pour effet de réduire la contamination en

carbone de l'échantillon et du support. En synchrotron, la chambre de préparation munie d'un spectromètre de masse permet d'observer les dégagements gazeux des échantillons. La spectroscopie post chauffage permet de vérifier la présence de contamination carbonée en surface des échantillons comme le montre la Figure III-13.

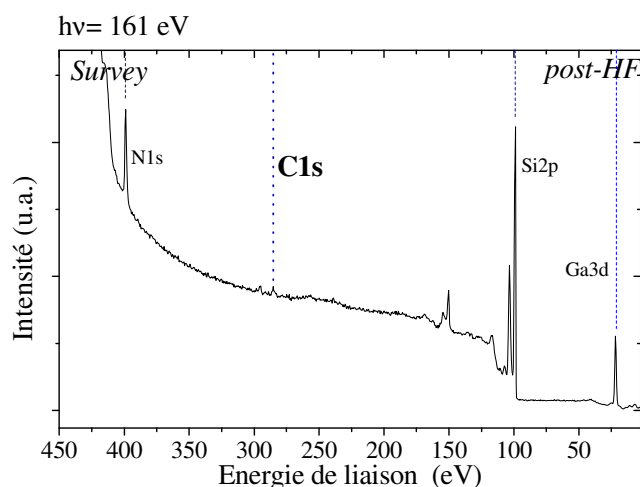


Figure III-13 : Spectre général d'un microfil de GaN déposé sur silicium dopé après chauffage à 600°C. La présence de carbone est très faible.

III.2 Clivage

III.2.1 Motivation

Le dépôt de fils sur un substrat ne permet que d'obtenir des informations relatives à la surface des fils. Dans le but de vérifier la possibilité de gradients axiaux et l'hétérogénéité du dopage en profondeur nous avons, en plus des études ToF-SIMS, effectué des clivages d'échantillons de microfils de GaN sur leur substrat de croissance.

III.2.2 Méthode utilisée

Le clivage des fils se fait de manière classique, grâce à une pince à cliver ou d'une entaille à la pointe tungstène. Les échantillons ne se clivent pas nécessairement tous si leurs positions ne correspondent pas à un axe cristallographique du substrat comme le montre la figure suivante. Le mieux étant d'avoir un léger angle entre l'axe cristallographique du substrat et l'alignement des microfils pour maximiser les chances de clivages, on ne peut malheureusement pas contrôler cet aspect.

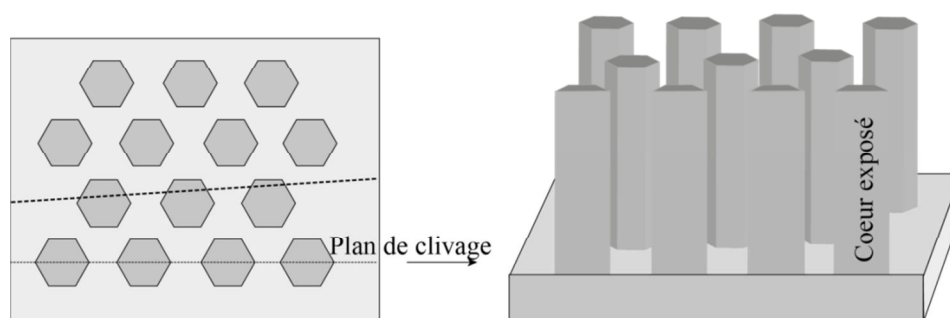


Figure III-14 : Représentation schématique d'un plan de clivage idéal (pointillés) et du résultat sur un échantillon recouvert de microfils. Le trait en pointillés représente un axe de clivage aléatoire plus réaliste.

III.2.3 Résultat

Au cours de nos essais, il est apparu que le résultat du clivage est fonction du facteur de forme des fils. Les fils les plus courts sont les plus à même d'être clivés sans rompre. Les fils possédant les plus grands rapports longueur/ diamètre quant à eux peuvent rompre à leur base ou se retrouver clivés sur la moitié de leur hauteur comme nous pouvons le voir sur la figure suivante. Ces fils présentent des défauts à leur base qui peuvent être la cause de leur rupture. Les plans cristallographiques exposés sont des plans a . Les fils présentant les meilleurs résultats sont les fils les plus courts et les fils, proches des dispositifs finaux, recouverts de multiples couches, comme le montre la Figure III-16.

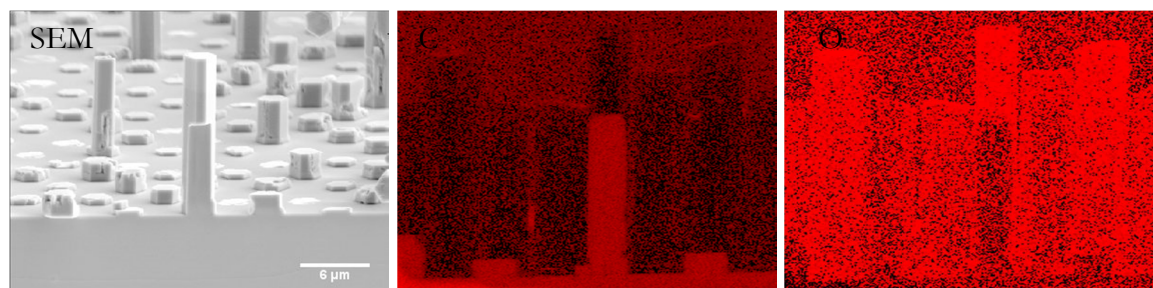


Figure III-15 : Image MEB d'un microfil de GaN ayant subi un clivage partiel, cartographie Auger du carbone (centre) et de l'oxygène (droite). Les parties claires représentent la présence de l'élément, on observe donc un taux de carbone plus élevé sur la partie exposée, et moins d'oxygène à ce même endroit.

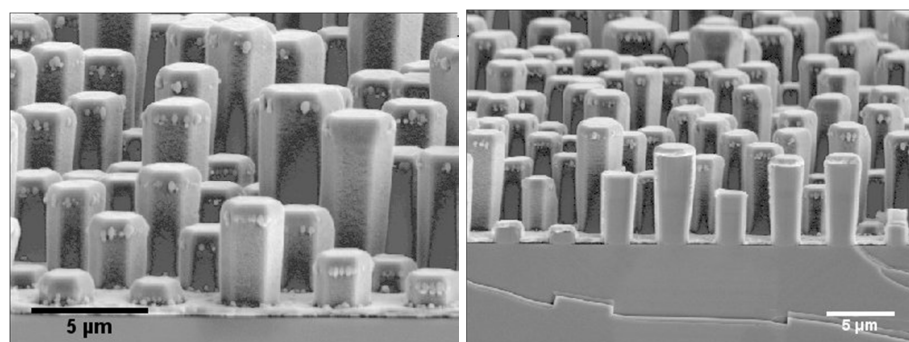


Figure III-16 : Image MEB de nanofils de GaN recouverts de couches à puits quantiques multiples. Ici le clivage du substrat donne un excellent clivage des microfils.

III.3 Préparation par usinage ionique (FIB)

III.3.1 Motivation

L'usinage FIB des microfils de GaN répond à la nécessité de l'estimation du dopage radial des fils et de leurs dopages axiaux. On cherche ainsi à mettre en lumière l'hétérogénéité du dopage dans ces fils en réalisant des fils tronqués à des hauteurs différentes.

III.3.2 Méthode utilisée

Par faisceau d'ions focalisés un îlot de fil est dégagé, puis l'échantillon est incliné avec un angle de 55°. Ici les fils sont sectionnés toujours à l'aide du faisceau d'ions gallium. Le résultat de cette méthode est représenté ci-dessous.

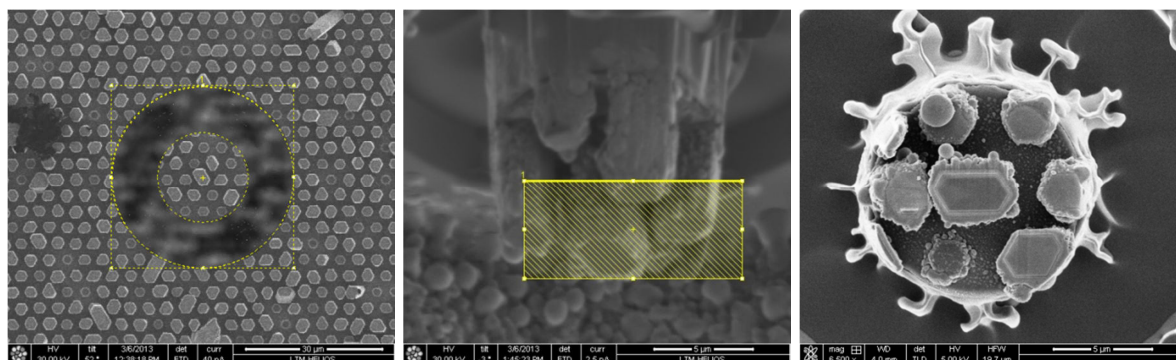


Figure III-17 : Îlotage par faisceau d'ions localisé de microfils de GaN par suppression des fils sur une bande circulaire, découpe du sommet avec un angle de 55°C , et exemple d'îlot obtenu. Les échelles sont respectivement de $30\text{ }\mu\text{m}$, $5\text{ }\mu\text{m}$ et $5\text{ }\mu\text{m}$.

Une fois ces îlots réalisés il sont analysables en ToF-SIMS. L'utilité de cette méthode est de dégager les fils alentours qui ombrent le faisceau d'ions lors des analyses ToF-SIMS.

III.4 Conclusion :

Que ce soit en champ proche ou en photoémission les fils ne peuvent être étudiés debouts sur leurs substrats de croissance par conséquent il est nécessaire de les reporter sur un substrat d'étude.

Le choix de ces substrats est régi par des contraintes précises nous limitant à des matériaux semiconducteurs. Le TiN et le silicium dopé ont ainsi été choisis en raison de leur qualité électrique. Ils possèdent néanmoins des recouvrement de niveaux de cœur avec les éléments des matériaux de nos fils qui perdront en contraste lors de l'imagerie des niveaux de cœur.

Le report des fils sur ces substrats a suivi deux voies, pour les nanofils la voie humide a été utilisée. Les nanofils sont dispersés par ultrasonication dans une solution organique puis déposés sur le substrat par le dépôt de gouttelettes. Cette voie inapplicable pour les microfils, pour des raisons de diamètre, nous supposons, a été remplacée par une méthode sèche mécanique de frottement des substrats permettant le transfert des fils, ou occasionnellement l'emploi de micropinces.

Une fois les fils déposés, il est nécessaire de les traiter en amont des analyses pour minimiser les aspects de contamination carbonée et d'oxydation. Pour ce faire nous avons employé chauffage, insolation UV et désoxydation chimique.

Enfin nous avons employé deux types de préparation pour des études précises, il s'agit du clivage et de l'usinage FIB. Grâce à ces méthodes nous mettons à nu le cœur du fil dans l'intention de déterminer les taux de dopage au centre de ces structures.

Chapitre IV Etude de microfils de silicium et de nitrure de gallium dopés

IV.1 Microfils de silicium

Dans un premier temps nous nous sommes intéressés à l'étude de microfils de silicium développés par le Liten, un institut du CEA-Grenoble spécialisé dans le développement des technologies pour les énergies nouvelles. L'étude de ces fils nous a permis d'appréhender les potentialités et les difficultés associées aux mesures locales par photoémission et champ proche sur ce type de structures.

IV.1.1 Contexte et problématique

Le contexte de cette étude est celui des cellules photovoltaïques à haut rendement, dont le record actuel est de 44,4% (2013). Ces cellules réalisés par Sharp sont basées sur une technologie couche mince à triple jonction de matériaux III-V. Ce rendement élevé est obtenu pour des cellules à concentrateurs, dans le cas de structures non concentrées le rendement atteint toutefois 37,9% (Source : NREL <http://www.nrel.gov/ncpv/>). Ces cellules performantes nécessitent des matériaux de très bonne qualité électronique, impliquant un coût global élevé.

Dans le but de produire des dispositifs d'un coût plus abordable et à rendement élevé, le Liten s'est intéressé aux technologies à nanofils[205]. En plus d'augmenter la surface de collecte par rapport à une technologie planaire, la géométrie particulière d'une jonction radiale permet l'utilisation de silicium de moins bonne qualité électronique tout en conservant une bonne collecte des porteurs grâce à l'augmentation de la surface au niveau des jonctions. Cet avantage permet l'utilisation de fils de silicium produit par des techniques de croissance conventionnelle. L'utilisation de catalyseur (or, aluminium) détériorant le comportement électronique des fils est alors possible. Ces techniques de croissance permettent de faire croître les fils sur de grandes surfaces requérant des substrats peu onéreux (silicium, verre). Dans cette optique le Liten s'est intéressé à la croissance de fils dopés p pour le cœur de leurs hétéro-structures (figure page suivante) dont l'étude constitue l'objet de cette première partie.

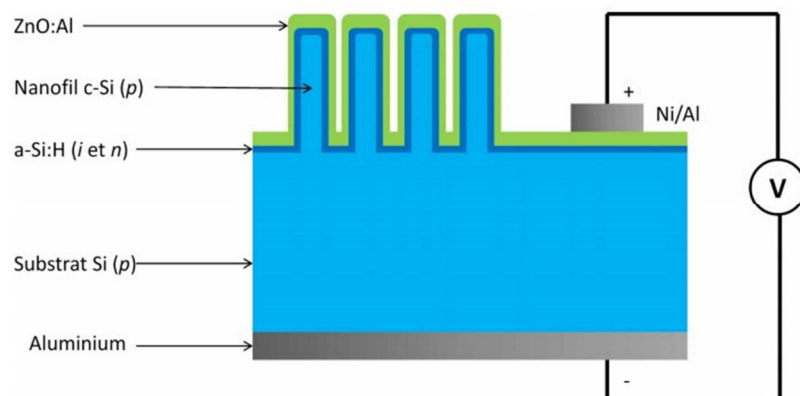


Figure IV-1 : Architecture de cellule photovoltaïque à nanofils réalisé par le Liten[205]. Les nanofils dopés p au cœur de cette structure sont nos objets d'étude.

Les mesures de caractérisation effectuées par le Liten s'appuient principalement sur des mesures optiques telles que le Raman dont la limite inférieure de mesure du dopage est de $2.10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$ [205]. Cette valeur est proche des densités d'état des bandes de conduction et de valence du silicium ($N_c=3,2.10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$, $N_v=1,8.10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$). Par conséquent le Raman permet uniquement d'observer le dopage dans des fils de silicium dopés quasiment dégénérés. Dans l'intérêt de discerner des dopages plus faibles nous avons choisi d'employer la spectromicroscopie XPEEM.

IV.1.2 Echantillons étudiés

IV.1.2.1 Croissance et description des fils

Les microfils de silicium sont synthétisés par CVD. Dans un four porté à 650°C , un substrat de silicium, recouvert de gouttes d'or faisant office de catalyseur, est soumis à une atmosphère de silane et de diborane. Une représentation schématique du procédé, par ailleurs détaillé dans la référence [206] est donnée en Figure IV-2. Les fils, qui croissent selon la direction cristalline $\langle 111 \rangle$ présentent trois zones différentes le long de l'axe de croissance (Figure IV-2): à la base l'absence de diborane en début de croissance génère une zone non intentionnellement dopée. Après ajout du précurseur de dopage lors de synthèse, on obtient une seconde zone dopée p, dite de transition, puis, après un certain temps de croissance, une dernière zone considérée comme la zone de dopage p nominal.

Les microfils de silicium étudiés possèdent donc trois zones de dopages différents qui sont bien mises en évidence par microscopie électronique à balayage (Figure IV-3). Sur l'image, nous pouvons distinguer le facetage des fils. Ils possèdent une hauteur moyenne de $24 \mu\text{m}$ pour un diamètre moyen de $1,6 \mu\text{m}$. La première zone de dopage possède une rugosité de surface clairement plus élevée que les deux zones dopées et son diamètre est sensiblement inférieur ($\sim 50\text{nm}$). On peut observer par ailleurs à la base des fils un élargissement du diamètre.

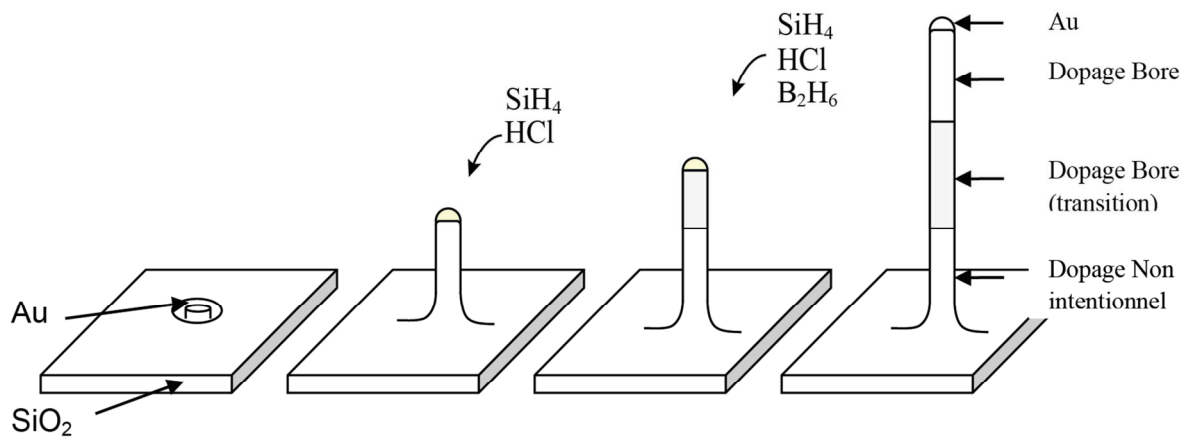


Figure IV-2 : Procédé de croissance CVD de microfils de silicium dopé en bore.

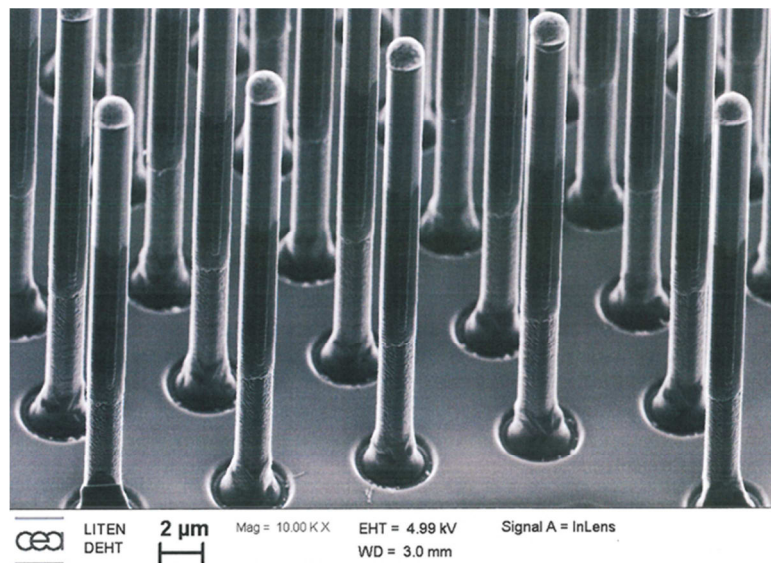


Figure IV-3 : Image MEB de microfils de silicium dopés sur leur substrat de croissance

IV.1.2.2 Estimation du dopage

Au cours de sa thèse David Kohen (CEA-Liten) a utilisé le Raman pour estimer le taux de dopage au sein de ces fils de silicium dopé. Le Raman permet en première intention de vérifier la qualité cristalline du silicium, les siliciums cristallins et amorphes possèdent des pics à des nombres d'onde différents (respectivement 520 cm^{-1} et 480 cm^{-1}) comme nous pouvons le voir sur la figure suivante.

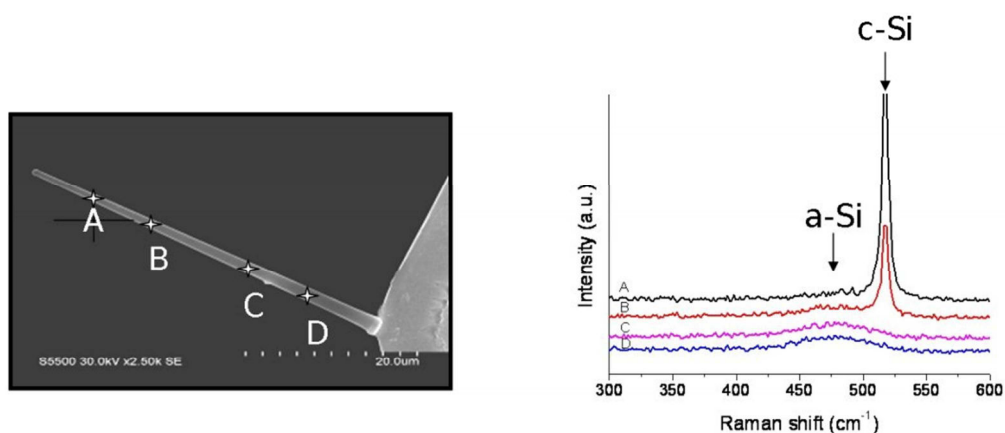


Figure IV-4 : Spectre Raman pris en différents points d'un microfil de silicium montrant la nature amorphe de la base (points C et D) et un dopage inférieur à $2.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ par l'absence d'effet Fano. [205]

Le Raman est aussi sensible au dopage. Le fort dopage d'un semi-conducteur provoque l'apparition d'un continuum d'états électroniques en plus des états vibrationnels discrets. L'énergie des transitions de ce continuum (transitions inter bande de valence, absorption des photons par des porteurs libres) entraîne des phénomènes d'interférences se traduisant par la modification de la forme du pic de diffusion Raman. Cet effet Fano se traduit par l'élargissement du pic vers les grand nombre d'ondes.

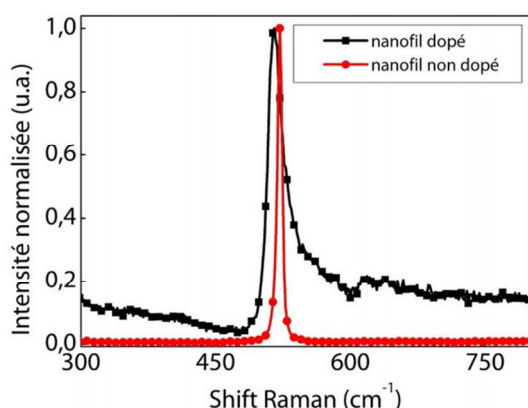


Figure IV-5 : Réponses Raman d'un nanofil de silicium non dopé et d'un nanofil de silicium dopé. Les pics sont respectivement à 521 cm^{-1} et 513 cm^{-1} . L'effet Fano est observable sur le spectre du fil de silicium dopé.

Comme nous pouvons le voir sur cette figure le spectre Raman de nanofils dopés présente une asymétrie claire de part et d'autre du pic à 513 cm^{-1} . Le pic est, de plus, décalé de 8 cm^{-1} vers les grands nombres d'ondes. Le fort dopage p du fil induit ces modifications de la réponse Raman du fil. Grâce à la mesure Raman d'échantillons de références de dopages connus ($3.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et $5.10^{19} \text{ cm}^{-3}$), il est possible de conclure à la présence d'un dopage, au sein du fil, supérieur à $5.10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

La résolution spatiale du micro-Raman est limitée à la taille du spot laser soit $1 \mu\text{m}$ environ. Le Raman n'est pas une étude de surface, la longueur d'onde du laser permet de modifier la profondeur sondée mais elle reste limitée (environ $1 \mu\text{m}$ pour un laser à 532 nm) se traduisant par la traversée complète d'un nanofil. Le choix d'un substrat de nature différente au fil étudié permet toutefois d'éviter l'apparition d'interférences liées à la réponse du substrat.

Le Raman est une méthode pseudo quantitative possédant une résolution spatiale de l'ordre du micromètre, trop élevée pour l'étude de structures nanométriques. Enfin, elle ne possède pas de résolution en profondeur et sa limite de sensibilité au dopage est très élevée.

IV.1.2.3 Echantillons pour les observations microscopiques

Pour cette étude, le TiN a été choisi comme substrat pour la dispersion des fils à observer en XPEEM et en champ proche. Nous avons utilisé pour la dispersion la méthode mécanique directe par frottement. Après report des fils, la majorité des fils obtenus ne présente plus l'élargissement à la base : comme le montre l'image MEB de la Figure IV-6, la rupture des fils s'effectue généralement au rétrécissement du diamètre puisque la longueur mesurée de 20 μm est très proche de celle donnée par l'image de la Figure IV-3. Sur l'image MEB en Figure IV-6, nous remarquons un contraste marqué entre la zone centrale et les deux zones de part et d'autre ; cependant, le contraste entre ces dernières est quasi-nul. En conséquence, pour éviter toute ambiguïté sur la localisation de la zone intentionnellement dopée en haut du fil, nous avons choisi de conserver le catalyseur d'or afin de disposer d'un repère précis.

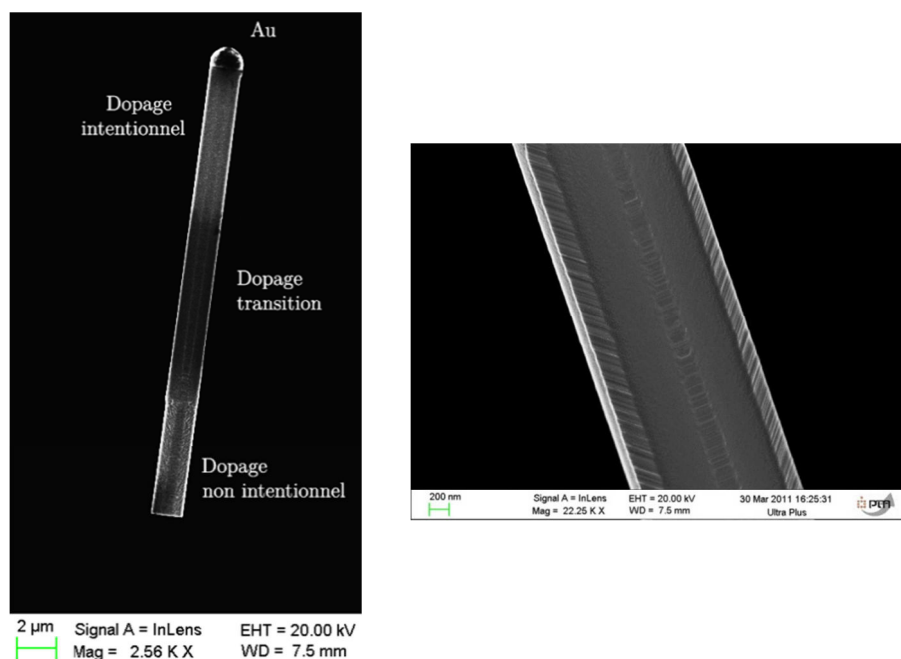


Figure IV-6 : Images MEB de microfils de silicium dopé intentionnellement en bore sur leur substrat de croissance et microfils transféré sur TiN. Les microfils de silicium présentent trois types de dopages. L'image de droite met en évidence les différentes facettes du fil.

IV.1.3 Tentatives en champ proche (KFM)

Comme nous l'avons introduit durant le chapitre III nous avons tenté d'effectuer des analyses champ proche sur ces microfils de silicium.

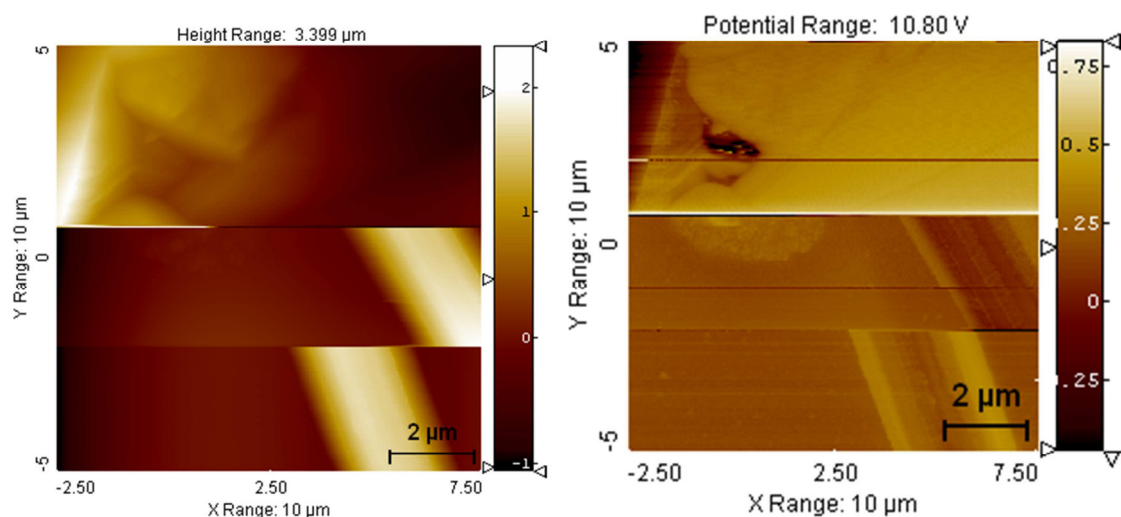


Figure IV-7 : Image AFM (gauche) et KFM (droite) d'un microfil de Silicium (clair) déposé sur TiN entravé par des attaches tungstène. L'entrave rompt et libère le fil qui se décale lors du balayage. La pointe balaye de gauche à droite et de bas en haut.

Ces tentatives d'imagerie en champ proche ont montré qu'il n'était pas possible de caractériser correctement des micro-fils individuels sans disposer de moyens fiables pour assurer leur maintien sur la surface. Nous n'avons eu accès à ceux-ci (plots en résine) seulement lors de l'étude des micro-fils de GaN dopés décrite dans la partie suivante. Pour cette raison, les expériences de champ proche sur les micro-fils de Si n'ont pas pu être poussées plus avant.

IV.1.4 Spectromicroscopie XPEEM

Un des principaux axes d'étude de cette thèse concerne l'analyse des seuils de photoémission pour la détermination du travail de sortie local. Nous allons nous intéresser dans ce paragraphe au contraste obtenu par imagerie en énergie filtrée.

IV.1.4.1 Description d'une image typique

Un des microfils de silicium dispersé sur TiN par frottement a été observé en PEEM filtré sous illumination à la lampe mercure ($h\nu=4,9$ eV), pour donner, après optimisation du microscope dans des conditions de haute résolution, l'image en Figure IV-8.

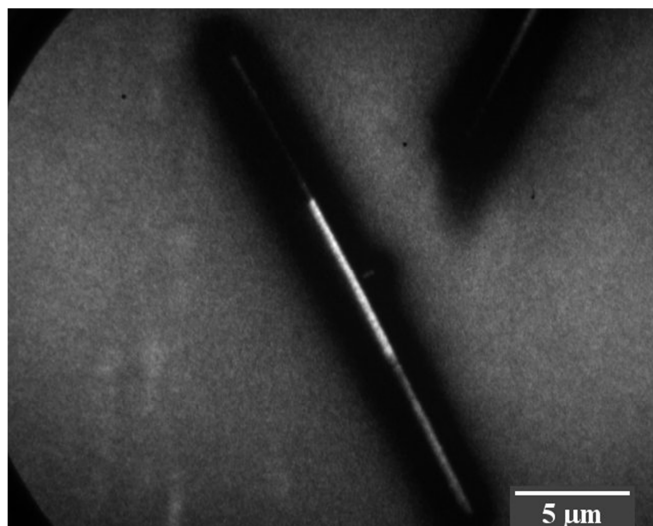


Figure IV-8 : Microfil de silicium dopé en PEEM filtré (résolution latérale : 150 nm ; énergétique : 0,4 eV). Le contraste en photoémission est inversé par rapport au contraste en microscopie électronique MEB.

Effets de la topographie

Sur l'image de la Figure IV-8, on observe d'une part un halo sombre autour du fil, et d'autre part une réduction apparente de son diamètre, mesuré à environ 800 nm (contre un diamètre nominal de 1,6 µm). L'effet de halo est, comme on l'a vu au Chapitre III, directement lié à la forte topographie du fil plongé dans l'important champ d'immersion de la lentille objectif du microscope : le champ électrique d'extraction important (de l'ordre de 7 kV/mm) voit ses surfaces équipotentielles perturbées au voisinage immédiat du fil, entraînant une profonde modification des angles d'émission des photoélectrons issus des facettes latérales. Les trajectoires électroniques associées sont suffisamment déviées par rapport à l'axe optique de la colonne PEEM pour être bloquées au niveau de l'ouverture de contraste (située dans le plan focal image) et ne pas être transmises.

Nous pouvons donc donner une explication qualitative à la réduction du diamètre apparent du fil, sur la Figure IV-8, seule la facette du fil perpendiculaire à l'axe optique du microscope est visible. Quant au halo, sa présence est plus utile que gênante puisque, en créant artificiellement un fond sombre (« dark noise »), il révèle le fil par rapport au substrat.

Contraste le long du fil

Sur l'image de la Figure IV-8, le catalyseur d'or ne peut être distingué suite à une résolution latérale trop faible. Pour valider l'attribution des différentes zones dopées visibles sur l'image de la Figure IV-5 nous avons donc réalisé des images à plus haute résolution en passant à l'ouverture

de contraste de $30\ \mu\text{m}$ (équivalent à une résolution de l'ordre de $30\ \text{nm}$ en PEEM direct). Ceci correspond à des conditions d'imagerie ultime.

Ces fils de silicium présentent clairement un double contraste en imagerie PEEM (Figure IV-9). La zone dopée de transition possède le plus fort rendement en électrons secondaires.

Hg

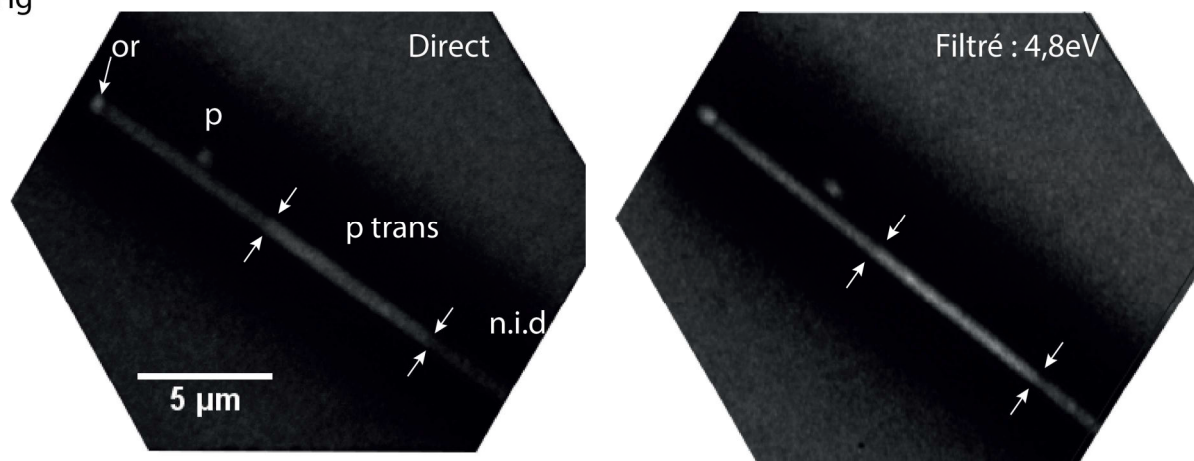


Figure IV-9 : Image non-filtrée (gauche) d'un microfil de silicium sur TiN et image filtrée (droite) correspondante prise à une énergie cinétique de $4,8\ \text{eV}$. Images effectuées sous illumination mercure avec l'ouverture de contraste de $30\ \mu\text{m}$.

Le contraste des différentes zones de dopage est visible en microscopie directe et filtrée comme on peut le voir sur cette image prise à une énergie cinétique de $4,8\ \text{eV}$. On peut observer que le sommet du fil est aisément identifié grâce à la présence du catalyseur à gauche sur l'image. Sur ces images l'ombre liée à la topographie du fil est noyée sous le halo entourant le fil.

IV.1.4.2 Cartographie travail de sortie local à basse énergie d'excitation

Conditions expérimentales

Une série d'images filtrées en énergie a été acquise sur un microfil de silicium dispersé par frottement sur un substrat de TiN. Le fil a été étudié en l'absence de traitement préliminaire de surface. Les conditions étaient les suivantes :

- Excitation : lampe mercure ($h\nu=4,9\ \text{eV}$)
- Ouverture de contraste : $150\ \mu\text{m}$ (résolution latérale le long du fil: $150\ \text{nm}$)
- Double analyseur :
 - Fente d'entrée : $1\ \text{mm}$
 - Énergie de passage : $100\ \text{eV}$, équivalent à une résolution en énergie de $0,8\ \text{eV}$.
- Détection : Tension de la MCP= $870\ \text{V}$
- Acquisition :
 - plage en énergie $E-E_F= 3,9\ \text{eV}$ à $4,9\ \text{eV}$,
 - pas entre deux images consécutives : $0,05\ \text{eV}$

Résultats

La Figure IV-10 présente la cartographie de travail de sortie d'un microfil de silicium. La Figure IV-11 présente le profil et l'histogramme de travail de sortie du fil et du substrat. Dans la zone de dopage transitoire, un travail de sortie de $4,28\ \text{eV}$ est mesuré quand la zone de dopage supérieure possède un travail de sortie de $4,54\ \text{eV}$. Ces valeurs sont contraires à des valeurs attendues pour un dopage de type p dans le silicium : le travail de sortie d'une surface de silicium de type p en

conditions de bandes plates, devrait être supérieur en effet la valeur d'un silicium non dopé ($\Phi(\text{Si}_{\text{intrinsèque}})=4,85 \text{ eV}$). Nous notons toutefois que dans la zone supérieure (de dopage p nominal), la valeur mesurée est plus élevée que dans la zone transitoire.

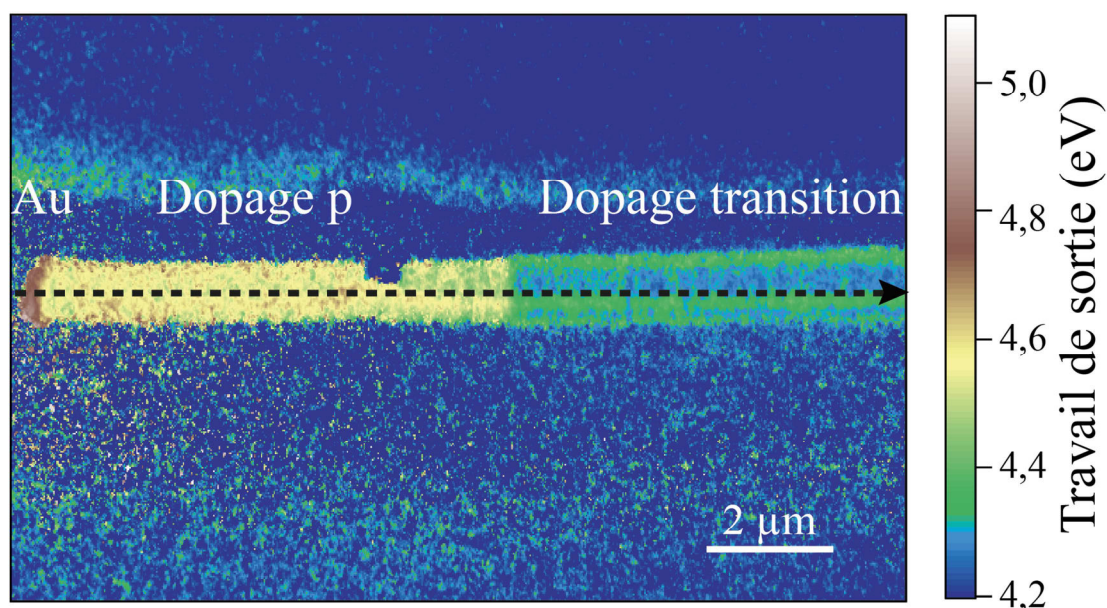


Figure IV-10 : Cartographie de travail de sortie d'un microfil de silicium sous illumination mercure et profil correspondant.

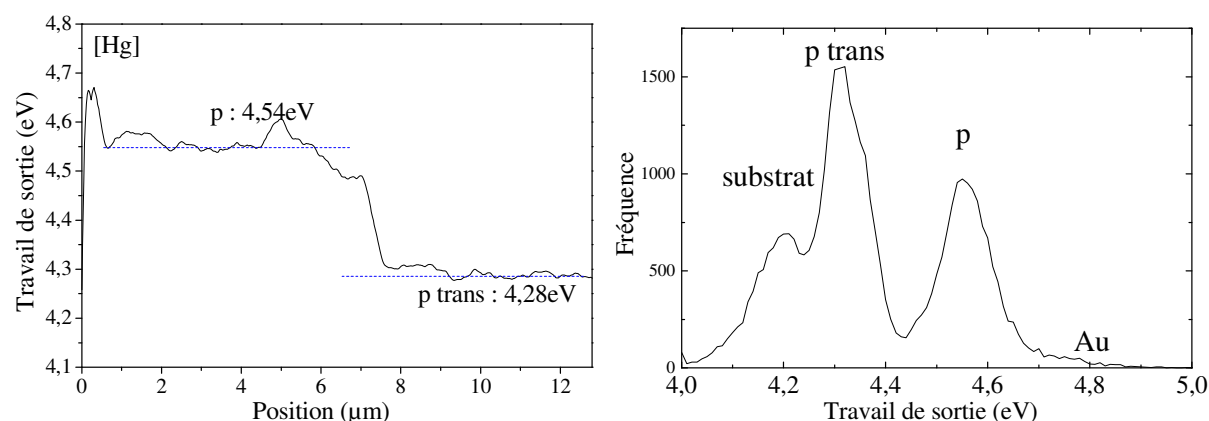


Figure IV-11 : Profil de travail de sortie le long du fil représenté par la flèche en pointillé sur la Figure IV-10 et histogramme des valeurs de travail de sortie sur le fil et une partie du substrat.

Discussion

Les valeurs de travail de sortie obtenues sur les différentes zones du fil sont influencées au moins par cinq effets :

- La contamination de surface en carbone (renvoi chapitre 3),
- L'oxydation de surface du silicium,
- La courbure des bandes en surface, ce dernier étant un corollaire du précédent,
- La rugosité de surface,
- L'énergie d'excitation proprement dite.

La faible valeur du travail de sortie (4,65 eV) mesurée pour le catalyseur en or, non affecté par une courbure de bande, nous permet de considérer l'effet important de la contamination

carbonée (comme vu au Chap. III) : la valeur attendue pour l'or massif est de 5,1 eV, tandis que, sur le catalyseur d'un nanofil de Si *a priori* exempt de contamination de surface, Bailly *et al.* par XPEEM ont précédemment mesuré des valeurs de 5,0 eV.

Nous avons mis en évidence par microscopie à balayage (Fig. IV-4) un facetage important du fil, qui peut expliquer en partie les faibles valeurs obtenues. Cependant, nous considérons par la suite deux effets potentiellement plus importants : celui de l'oxydation de la surface d'une part, et de l'énergie d'excitation d'autre part ; en effet, sous excitation de 4.9 eV proche du seuil de photoémission, comme pratiquée ici, il y a un risque d'interférences entre le seuil de photoémission et les transitions directes près du niveau de Fermi, dues par exemple à des états de surface dans le gap. Pour vérifier ces hypothèses, nous avons effectué des mesures complémentaires présentées à plus haute énergie et avons analysé les états chimiques en surface.

IV.1.4.3 Cartographie du travail de sortie local à haute énergie d'excitation

Un échantillon identique au précédent a été employé pour cette mesure. De manière à limiter l'influence de la contamination carbonée sur les valeurs du travail de sortie (cf. chapitre III), l'échantillon a subi un traitement UV-ozone ex-situ durant 30 minutes avant introduction sous ultra-vide. La source employée pour l'excitation de la surface est plus énergétique, délivrant des photons VUV à 21,2 eV (radiation He I) dans une lampe à décharge d'hélium.

Les conditions étaient les suivantes :

- Excitation : lampe hélium ($h\nu=21,2$ eV)
- Ouverture de contraste : 70 μm (résolution latérale le long du fil: 40 nm)
- Double analyseur :
 - Fente d'entrée : 0,5 mm
 - Energie de passage : 100 eV, équivalent à une résolution en énergie de 0,4 meV.
- Détection : Tension de la MCP= 880 V
- Acquisition :
 - plage en énergie E-E_f= 3,8 eV à 8 eV,
 - pas entre deux images consécutives : 0,025 eV

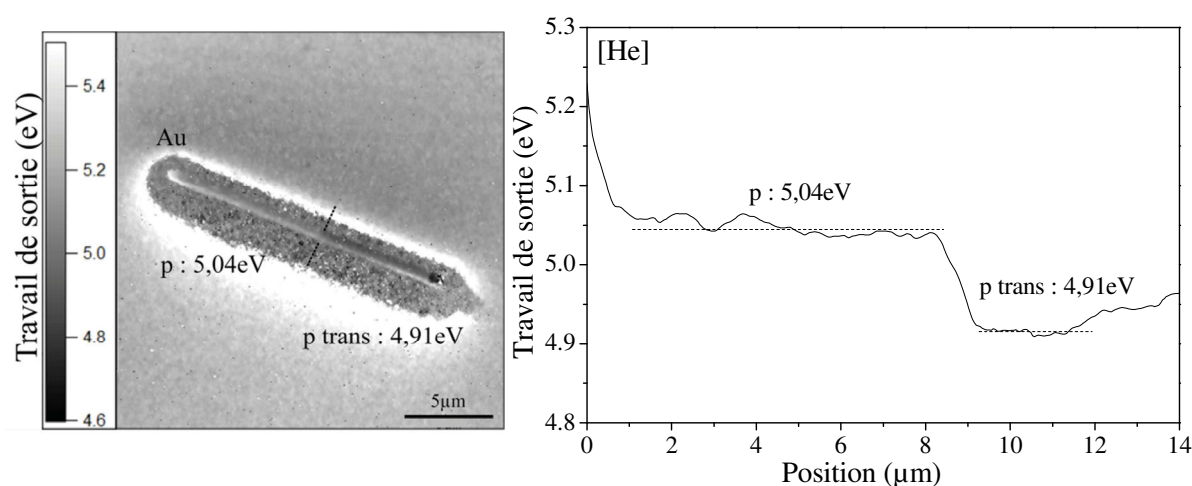


Figure IV-12 : Cartographie de travail de sortie d'un microfil de silicium sur TiN décontaminé par exposition à l'ozone. Et profil de travail de sortie le long du fil présentant les zones p et p_{trans}.

Sur cette mesure, le travail de sortie mesuré du silicium dopé est cohérent avec un dopage de type p. En considérant des conditions de bandes plates ces valeurs nous amènent à des taux de dopage dans les zones p et p transitoire de $1,2 \pm 0,2 \cdot 10^{17} \text{ at.cm}^{-3}$ et $7,7 \pm 0,2 \cdot 10^{14} \text{ at.cm}^{-3}$ respectivement. Le taux de dopage pour la zone p est inférieur d'un ordre de grandeur aux $10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$ attendus d'après les conditions d'élaboration (flux de silane). La présence d'une courbure de bande vers le bas, telle qu'attendue pour le dopage p du silicium, aura tendance à diminuer les valeurs mesurées du travail de sortie expliquant ainsi cette différence de valeur.

IV.1.4.4 Etude des états de liaison en surface

De manière à comprendre l'origine de cette différence entre les valeurs attendues et les valeurs mesurées nous nous sommes intéressés à la nature chimique du silicium du nanofil. Pour cela l'imagerie au niveau de cœur nous permet de déterminer la composition chimique de l'échantillon et ce en conservant une résolution spatiale. Nous nous sommes intéressés à la distribution du silicium et de l'oxygène en surface de l'échantillon.

- Oxygène 1s

Une série d'images a été effectuée dans une fenêtre d'énergie cinétique de 602 eV à 517 eV par pas de 1 eV, avec une résolution énergétique de 1,6 eV et un temps d'acquisition par image de 6s.

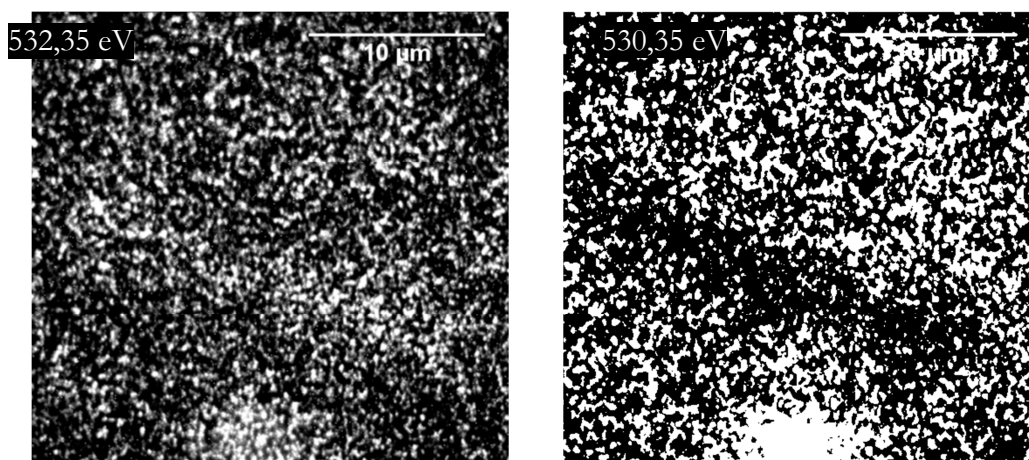
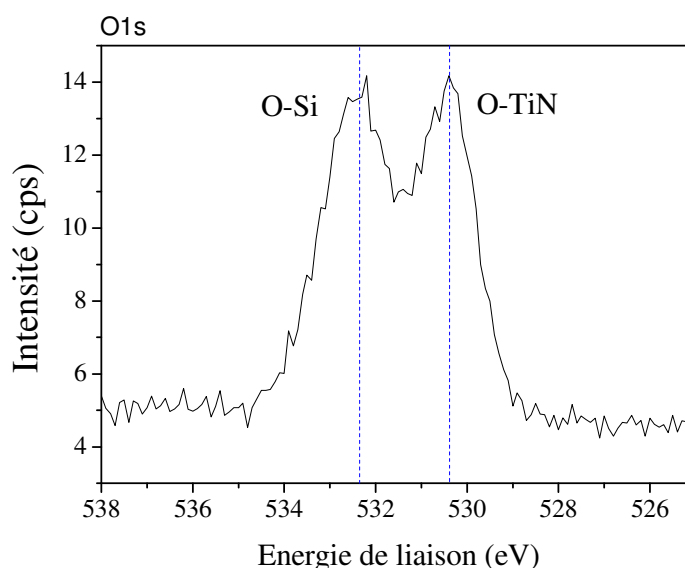


Figure IV-13 : Microspectre de l'oxygène 1s et image correspondante au maximum des deux pics observés. La forme rectangulaire claire sur l'image de 522,35 eV et sombre à 530,35 eV correspond au microfil de silicium.

Le microspectre O1s dans l'ensemble du champ de vue présente deux pics à 530,35 eV et 532,35 eV d'énergie de liaison. Grâce à la série d'image au niveau de cœur sur l'oxygène 1s, il est possible de discerner le fil du substrat en TiN. A 530,35 eV le signal est moins intense sur le fil que sur le substrat. A l'inverse le signal est plus intense à 532,35 eV. On peut attribuer le premier pic à l'oxydation du TiN quand le second est une composante du signal provenant du fil et du substrat.

- Silicium

En raison de la faiblesse du rapport signal sur bruit au niveau de Si2p, les temps d'acquisition de la série d'image à ce niveau de cœur ont été portés à 90s.

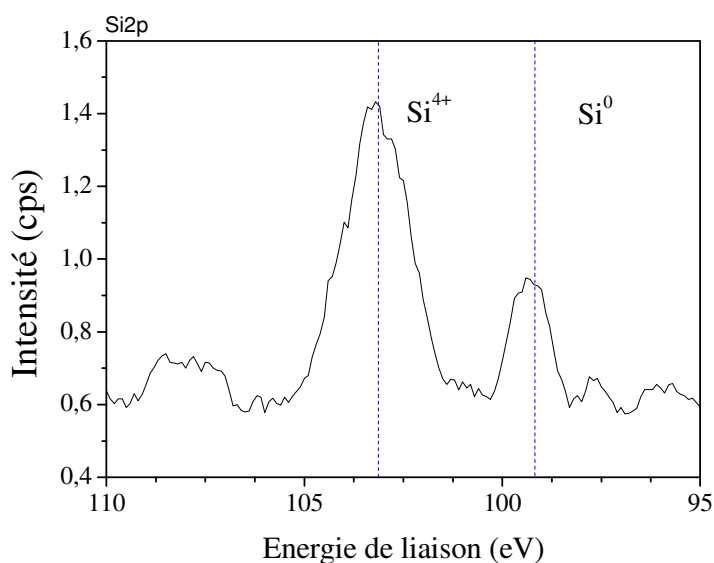


Figure IV-14 : Microspectre XPS du Si2p d'un microfil de silicium déposé sur TiN.

Sur le micro spectre on peut observer un pic lié au silicium élémentaire à 99,2 eV et un second pic plus intense à 103,2 eV d'énergie de liaison lié au silicium oxydé. Sur la série d'images au niveau de cœur Si2p, on ne peut malheureusement pas distinguer le fil en contraste silicium malgré un temps d'acquisition de 90s. Les deux raisons sont la faiblesse du rapport signal sur bruit et la possibilité de dépôt de silicium sur la surface du substrat lors du transfert des microfils sur le substrat.

IV.1.4.5 Synthèse

La spectromicroscopie XPEEM sur des échantillons de microfils a pour avantage indéniable d'offrir la possibilité d'acquérir aisément des cartographies de travail de sortie par le biais de séries d'images au seuil de photoémission. Cette cartographie nous renseigne rapidement sur l'hétérogénéité axiale du dopage au sein des fils. Les cartographies de microfils présentent ainsi des différences de travaux de sortie entre les parties dopées p et p transitoire de 130 à 260 meV en fonction des traitements de surface. Ces valeurs ne correspondent cependant pas exactement au fort dopage p envisagé. La présence attendue d'une courbure de bande et l'absence de désoxydation du silicium prive d'une interprétation quantitative entre le travail de sortie et le taux de dopage.

La spectromicroscopie en laboratoire au niveau de cœur exige quant à elle des temps d'acquisition long en raison du flux limité de la source X, et pour limiter ces temps un compromis sur la résolution énergétique de la mesure doit être adopté. Cette étude confirme cependant la possibilité d'obtenir un contraste au niveau de cœur sur des objets de taille micrométriques.

IV.1.5 Microspectroscopie XPS

La microspectroscopie consiste à retenir l'iris sur une zone d'intérêt, ici sur des zones de dopage différentes du fil et d'effectuer une spectroscopie XPS sur ce champ de vue réduit. Cette étude sur le silicium a été effectuée sur les zones p et p transitoire. La résolution énergétique de la mesure est de 1,6 eV. La source employée est la source X Al K α 1.

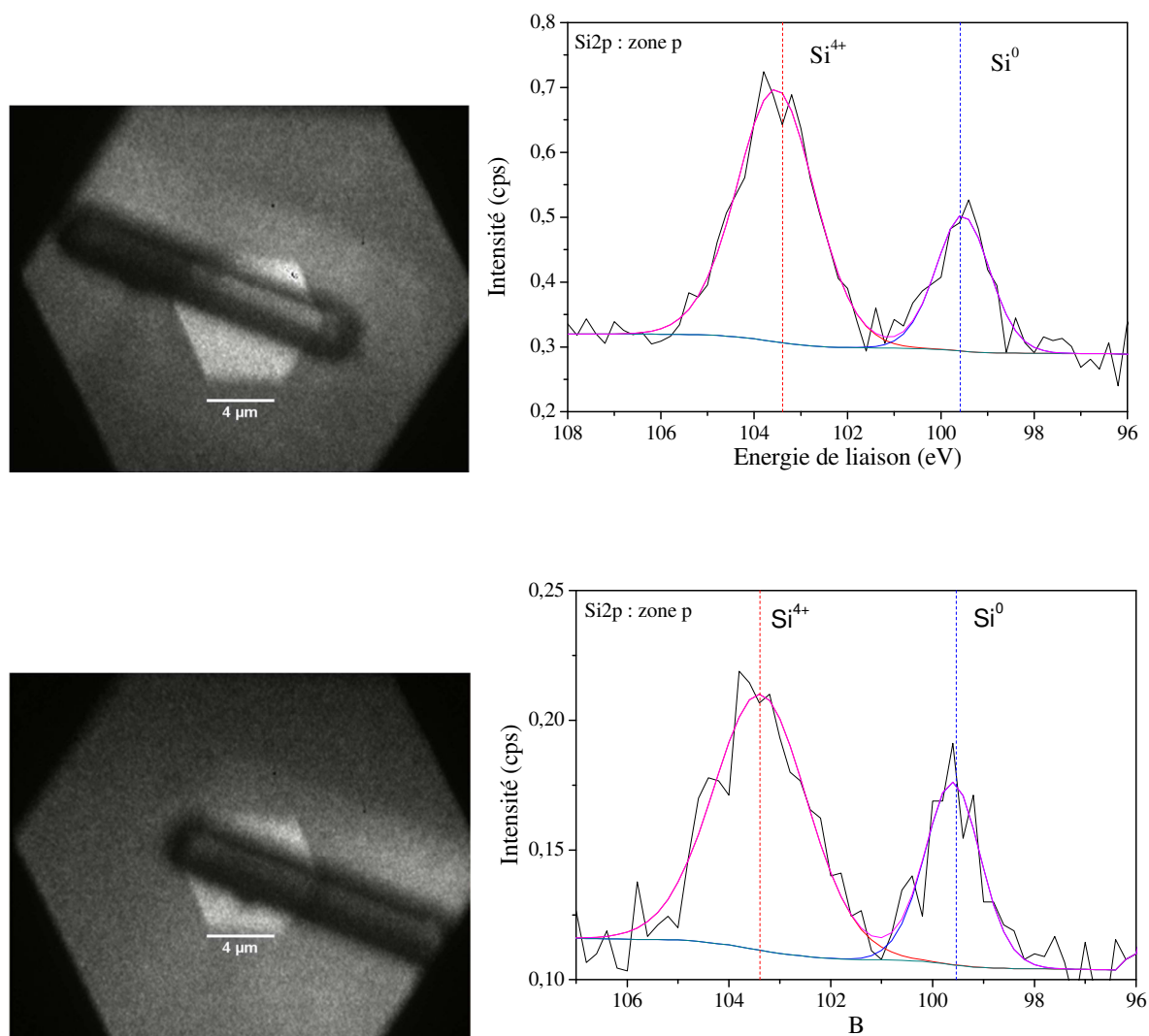


Figure IV-15 : Haut) Image de la zone d'intérêt dopé p et du microspectre Si2p correspondant, bas) Image de la zone d'intérêt de dopage transitoire et spectre correspondant. Les images sont composées de la somme d'une image à iris large et de l'image avec iris restreinte sur la zone pour visualiser la zone d'intérêt.

Les deux spectres silicium obtenus sont identiques en termes d'énergies de liaison et de rapport des composantes Si⁰ et Si⁴⁺. (30/70 dans les deux cas). La microspectroscopie dans ces conditions ne nous permet pas d'identifier de modifications d'état chimique de surface entre le silicium de la zone dopée p et celui de la zone de dopage transitoire. On notera la faiblesse de la statistique inférieure au coup par seconde.

IV.1.6 Conclusion

L'étude préliminaire sur des microfils de silicium nous a permis de cerner les différentes difficultés lors de l'étude de structures filaires en PEEM, que ce soit pour la préparation de l'échantillon ou pour les conditions de mesure. L'obtention de gradients de travaux de sortie axiaux met en lumière l'hétérogénéité d'incorporation du bore au sein du microfil de silicium.

Avec les sources de laboratoire, la microspectroscopie XPEEM, réalisée pourtant dans des conditions extrêmes (soit sur des champs de vue inférieurs à 5 μm) ainsi que la spectromicroscopie ne fournissent pas assez d'informations pour conclure sur d'éventuelles différences d'états chimiques de surface entre les différentes zones de dopages.

Le silicium est un matériau très sensible aux modifications de surface apporté principalement par la contamination carbonée et l'oxydation. Dans la continuité de cette étude préliminaire nous nous sommes intéressées aux fils de nitrure de gallium dont la largeur de la bande interdite plus large doit apporter des contrastes en travail de sortie plus important ainsi qu'une meilleure stabilité chimique de surface.

IV.2 Microfils de nitrure de gallium

IV.2.1 Contexte et problématique

IV.2.1.1 Contexte applicatif et collaboratif

Suite aux recherches menées dans le domaine des diodes lasers au département d'optronique (DOPT) du CEA-LETI ([57, 207]), des LED à base de nanofils sur des structures filaires en nitrure de gallium Figure IV-16 ont été envisagées. L'objectif de cette technologie est de produire des diodes électroluminescentes performantes, peu coûteuses et économes en énergie (travail à faible tension). Dans le but d'améliorer l'injection du courant dans le dispositif il est important de disposer d'un GaN très conducteur, ce qui est réalisé par un dopage n élevé du cœur de la structure. Au cours de cette étude, nous avons collaboré étroitement avec une équipe mixte CEA-LETI-DOPT/CNRS-Institut Néel en charge de la caractérisation des propriétés électriques de ces fils.

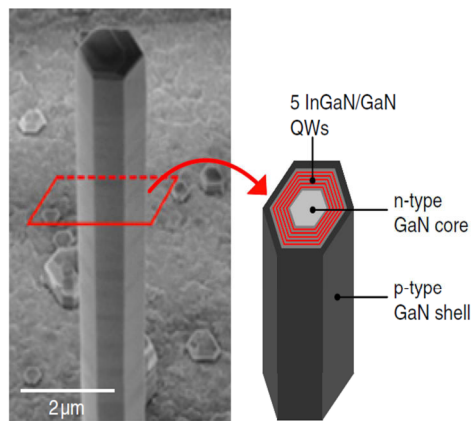


Figure IV-16 : Structure LED à base de nanofils de GaN. La base de la structure est un fil de GaN dopé n, sujet de notre étude. [207]

IV.2.1.2 Micro-fils de GaN dopés n à très haute conductivité

Les fils dopés n synthétisés pour la fabrication du cœur de structures LED de la Figure IV-16 présentent les résistivités les plus basses rapportées dans la littérature à l'heure actuelle (Figure IV-17), comme déterminées par l'équipe de J. Pernot de l'Institut Néel sur des fils individuels [17]. Ces fils présentent un comportement métallique avec une résistivité indépendante de la température entre 10 et 300 K. Avec une résistivité de $0,37 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ mesurée de manière fiable et trouvée constante sur des fils de diamètre variant entre $0,65$ et $1,30 \text{ }\mu\text{m}$, la concentration de porteurs de charges est estimée à $2,6\cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, en accord avec les mesures de cathodoluminescence basse température, et loin au-delà de la transition métal/non-métal (MNM) de $1,6\cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ dans le GaN dopé. A ces taux de dopage, la résistivité commence à chuter dans le GaN massif, tandis que dans des couches minces, les contraintes induites sont relaxées par des fissures et une importante rugosité de surface [208, 209]. Il semble donc que les microfils favorisent une incorporation du silicium particulièrement efficace du point de vue du dopage du matériau, comme montré dans le cas de l'indium [210, 211]. Pour autant, des questions essentielles restent à élucider :

- Quels sont les sites privilégiés pour cette incorporation améliorée ?
- Celle-ci est-elle homogène dans le fil?

- Est-il possible d'apporter, par une mesure directe des propriétés électroniques de fils individuels grâce à la photoémission spatialement résolue par XPEEM et les méthodes de champ proche, des éléments complémentaires à ceux donnés par les mesures électriques ?

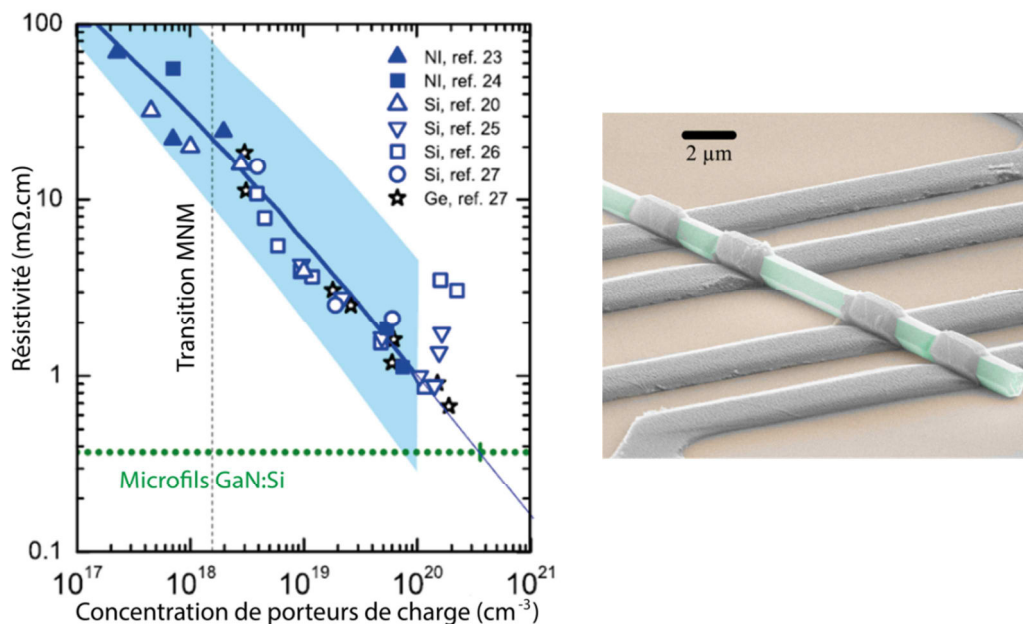


Figure IV-17 : Résistivité à température ambiante en fonction de la concentration de porteurs de charge de GaN de type n. En bleu les valeurs expérimentales de la littérature (références citées dans [17]) pour des couches minces GaN non intentionnellement dopées, dopées au silicium ou au germanium. En vert les valeurs mesurées pour les microfils de nitrure de gallium dopé silicium étudiés au cours de ce travail.

IV.2.2 Echantillons étudiés

Croissance

La croissance des fils de nitrure de gallium est une croissance MOVPE (metalorganic vapor phase epitaxy) [17]. Les fils possèdent des caractéristiques similaires en termes de cristallinité quel que soit leur substrat de croissance (silicium, saphir ou nitrure de gallium N polaire).

La croissance s'effectue sur les différents substrats par MOVPE localisée sans catalyseur. La croissance localisée se fait par la création de fosses de croissance sur le substrat. Pour ce faire, le substrat est recouvert d'une couche de nitrure de silicium lithographié pour produire les fosses. L'insertion des différents précurseurs dans la chambre entraîne la croissance (silane, ammoniac et triméthylgallium). Les fils suivent alors une croissance suivant l'axe c, N-polaire.

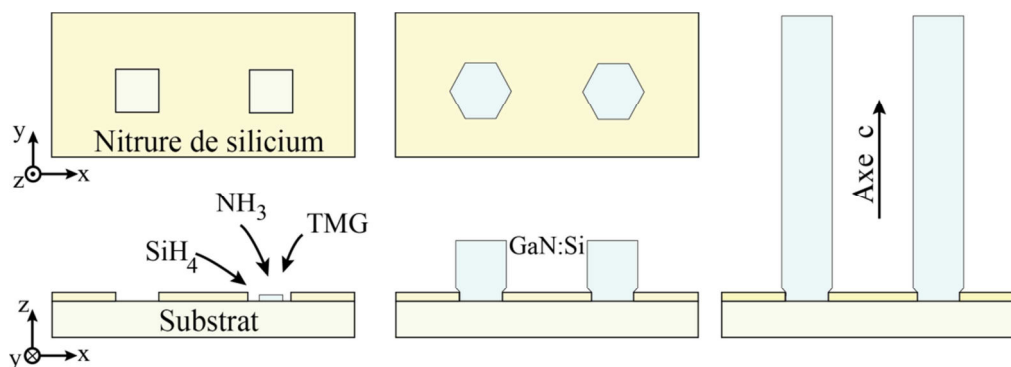


Figure IV-18 : Processus de croissance des microfils de Gallium. Les différents précurseurs nucléés au contact du substrat.

Les fils de GaN sont cristallisés suivant la structure hexagonale wurtzite dont le gap direct est de $E_g=3,39$ eV à 300 K. Les faces latérales de la structure wurtzite se développent suivant l'axe c sont orientées m et non polaires.

Dans le cas de fils à jonction axiale, la partie fortement dopée n (notée n++ dans la suite) est nécessairement la partie inférieure. Les conditions de croissance sont ensuite modifiées pour obtenir une zone moins fortement dopée n.

Echantillons pour les analyses par XPEEM

Deux types de fils seront étudiés lors de ce chapitre. Ces fils se distinguent par leur flux de silane et par leur géométrie finale. Un type correspond à une croissance, les fils A proviennent donc du même substrat de croissance.

- Fils de type A : Les fils de type A possèdent une longueur de 20 μm pour un diamètre de 1,5 μm et ont deux parties n++ et n de dopages différents. Ces deux parties possèdent des longueurs très proches soit environ 10 μm . Deux échantillons de fil A ont été étudiés :
 - A-1 : Fil reporté sur TiN avec une micro-pince
 - A-2 : Fil reporté par frottement sur silicium dopé
- Fils de type B : Les fils de type B sont issus de conditions de croissance similaires aux fils de type A en terme de flux de silane nominal ; cependant, les flux effectifs ne peuvent être comparés, suite à l'utilisation d'un réacteur de croissance différent. Ces fils possèdent une partie n++ et une partie n de longueurs respectives 10 μm et 20 μm . Un échantillon de ces fils a été préparé par frottement sur silicium dopé, comme le fil A-2.

IV.2.3 Caractérisations préliminaires des micro-fils de GaN dopés

En préambule à l'étude du travail de sortie local et des propriétés chimiques abordées dans les paragraphes suivants, nous allons développer les résultats d'études préliminaires par nano-sonde Auger et SCM. Nous nous intéressons aux fils de type A pour la SCM et A et B pour l'Auger.

IV.2.3.1 Etude en champ proche par SCM

Des analyses SCM ont été menées sur les microfils de GaN pour vérifier la répartition et le type de dopage en surface du fil. Comme nous l'avons développé dans le chapitre précédent, les microfils de GaN ont dû être préalablement fixés sur un substrat de silicium dopé p par l'ajout de résine à l'extrémité des fils. Cette fixation assure ainsi un bon maintien mécanique du microfil sur le substrat lors de l'analyse.

L'orientation du microfil, nécessaire pour identifier les zones de dopage sans ambiguïté, est confirmée par microscopie électronique grâce à la présence de défauts topographiques à la surface du microfil que l'on peut apercevoir sur la Figure IV-19. Ces défauts sont identifiés par analyse Auger comme des résidus de résine restant après le processus de lithographie. Les types de dopages sont alors indexés en SCM grâce au taux de silicium déterminé en Auger.

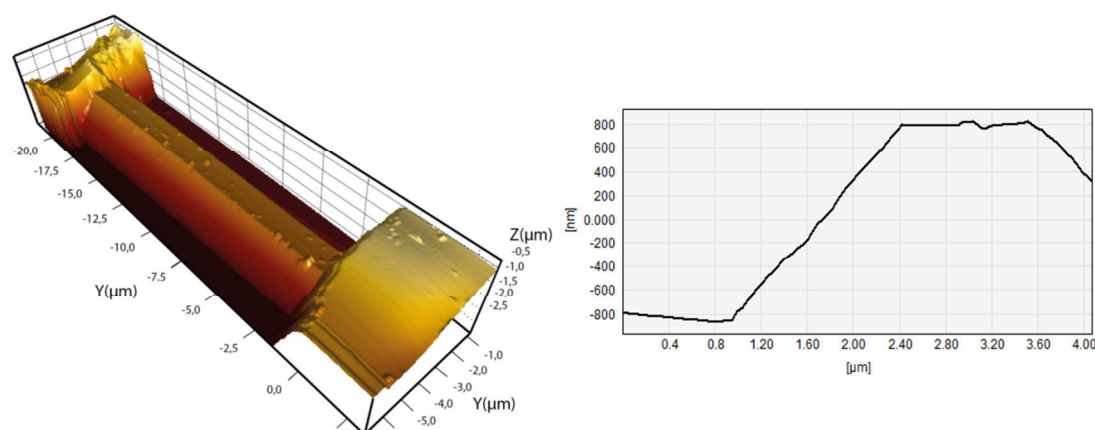


Figure IV-19 : Gauche : représentation tridimensionnelle de la topographie d'un microfil de GaN de type A fixé, obtenue par AFM en mode contact. Le microfil est entravé par plots de résine sur un substrat de silicium. Des défauts topographiques sont visibles à la surface du microfil. Droite : profil topographique réalisé perpendiculairement au microfil.

En SCM, un fort dopage conduit à l'absence de signal, tout comme pour un matériau isolant. A l'inverse un faible dopage conduit à un fort signal SCM, négatif dans le cas d'un dopage n, positif dans le cas d'un dopage p. La résine déposée présentant un signal nul comme on peut le voir sur la Figure IV-20 correspond bien à un comportement de matériau isolant (abscisse avant 2 μm et après 18 μm). Le substrat silicium de type p présente un signal positif et on observe sur le microfil un signal négatif correspondant à un dopage de type n. Ce résultat montre qu'il n'y a pas d'inversion du type de dopage observée à la surface du microfil. Dans la zone dopée n, la valeur mesurée est bien plus faible (-60 meV sur la facette centrale) que dans la zone fortement dopée n++ (-20 meV). Ce profil SCM confirme donc un dopage plus élevé dans la partie n++ cohérent avec nos attentes. Cependant, la faible variation de signal entre les deux zones laisse supposer un gradient de dopage relativement faible.

Selon les travaux de Sumner *et al.* [212] et de Lamhamdi *et al.* [213] la détection de dopants Si dans le GaN est possible sur une dynamique allant de $\sim 10^{17}$ at.cm⁻³ à $\sim 10^{19}$ at.cm⁻³, bien au-delà de la transition métal-non métal ($N_{MNM} = 1,6 \cdot 10^{18}$ cm⁻³). A partir des courbes de calibration établies par ces deux groupes³, on constate que la variation du signal SCM par décade de dopage est comprise entre 100 et 300 mV. Bien entendu, ces valeurs dépendent des paramètres expérimentaux (gains, polarisation...) mais elles laissent penser que dans notre cas d'étude, la variation de dopage entre la zone n++ et n n'excède pas une décade. Il est par contre difficile d'estimer avec précision la concentration de dopants dans chacune des zones, on peut néanmoins supposer la concentration de dopants actifs aux alentours de 10^{19} at.cm⁻³.

³ Travaux menés sur des échantillons de tests composés de couches de GaN d'épaisseur et de dopage variable, calibrés par SIMS.

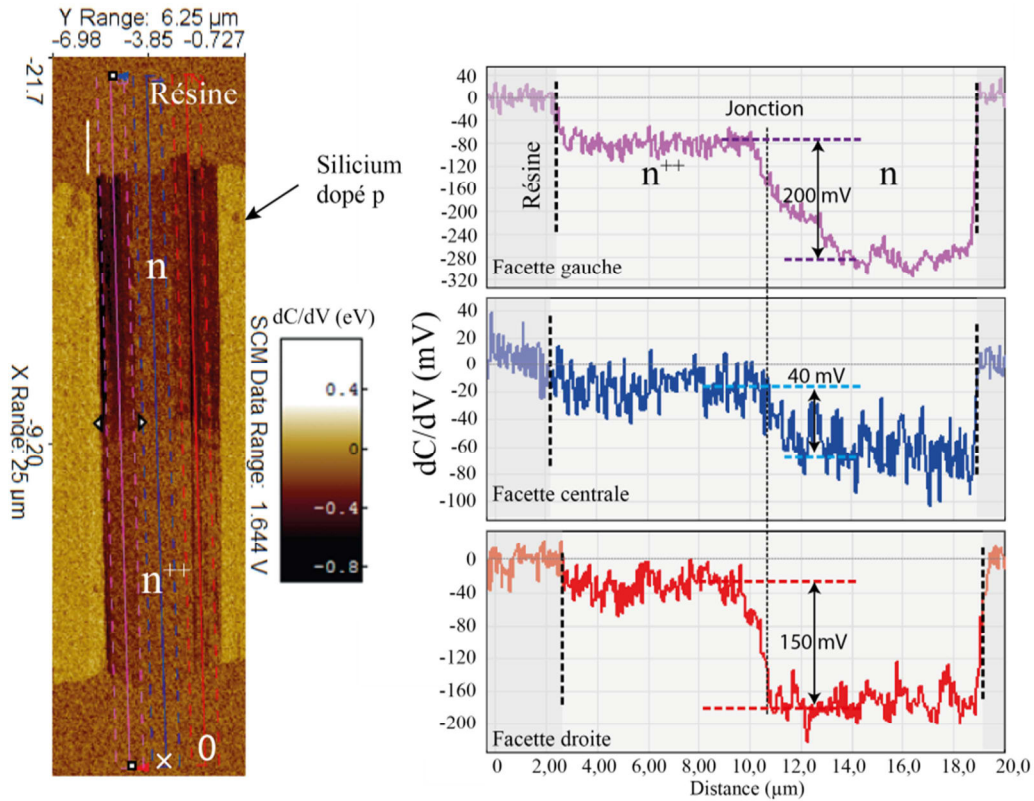


Figure IV-20 : Gauche: cartographie SCM ($V_{ac}=0$ V, $V_{ac}=1$ V) d'un microfil de type A entravé par résine. Droite : profils SCM moyennés réalisés sur les différentes facettes du microfil.

Comme on peut l'observer sur les profils SCM de la figure IV-20, le signal SCM ainsi que le contraste entre les deux zones n^{++} et n est amplifié sur les facettes latérales du microfil. Ceci peut être expliqué par des considérations géométriques de la forme de la pointe et du microfil. Sur les facettes latérales, la pointe présente ses flancs, ce qui a pour effet d'augmenter la surface d'interaction en contact, provoquant une augmentation de la capacité MOS, et donc une augmentation du signal SCM.

IV.2.3.2 Nano-sonde Auger

Des analyses locales par spectroscopie Auger ont été effectuées pour déterminer la composition élémentaire en surface et notamment la concentration relative en silicium. Les fils ont été déposés sur substrat de silicium dopé p, maintenus ou non par des plots en résine.

- Micro-fils de type A

Premièrement les microfils de GaN A possèdent un profil en silicium montrant clairement deux zones de dopages différents (Figure IV-21). La zone n possède ici une concentration en silicium de l'ordre de 10% (cf. Tableau IV-1), la zone n^{++} une concentration en silicium de l'ordre de 20%. La longueur des deux zones est bien similaire des deux côtés, comme attendu ici (fil symétrique). Ces concentrations en silicium sont très élevées pour un dopage n , 20% de silicium correspond en effet à un dopage de $1,8 \cdot 10^{22}$ at.cm⁻³. Les conditions de croissance riches en gallium de ces fils permettent une solubilité maximum du silicium [214], supérieure à $1,8 \cdot 10^{20}$ at.cm⁻³ valeur elle-même supérieure à la limite métal-non métal dans GaN de $1,6 \cdot 10^{18}$ cm⁻³. Ceci dit, il n'est pas évident que la conversion directe entre pourcentage atomique de Si et concentration de porteurs soit valable, car cela sous-entend que tous les atomes de Si sont en sites Ga ; nous verrons dans la suite que ceci est loin d'être le cas.

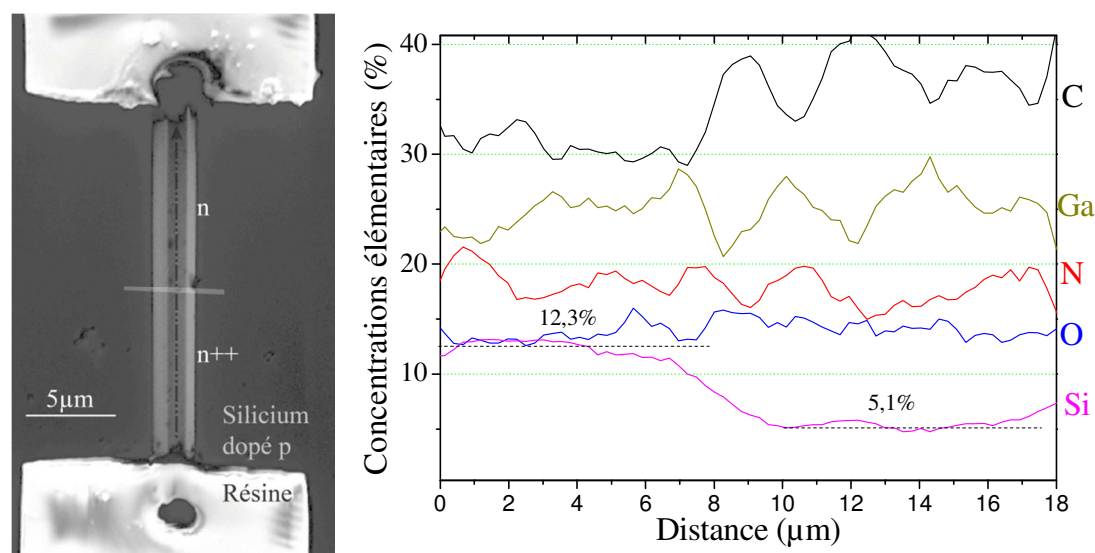


Figure IV-21 : Image MEB d'un fil de type A entravé par des plots de résine (gauche) et profil de concentrations élémentaires relatives effectué le long de la facette m du fil indiquée par la flèche sur l'image MEB.

Tableau IV-1 : Concentrations élémentaires mesurée d'après les profils Auger sur les différentes zones du fil (incertitude 15%).

	%Ga	%N	%Si	%O	%C	Ga/(Ga+N)	Si/(Ga+N+Si)	O/(O+N+Ga)	C/(Ga+N+C)
Zone n++	25,5	17,9	12,3	13,7	30,6	0,59	0,22	0,24	0,41
Zone n	26,2	17,3	5,3	14,2	37,0	0,60	0,11	0,24	0,46

Les mesures Auger montrent également que la surface du fil est déficiente en azote de façon similaire d'une zone à l'autre, et contient une proportion significative d'oxygène.

- Microfils de type B

Les microfils B, dont la croissance est similaire possèdent un profil de concentration en silicium différent des fils A. D'après le procédé de croissance, ces fils doivent posséder une zone n++ représentant un tiers de la longueur du fil et une zone n représentant les deux tiers restant. Comme nous pouvons le voir sur la Figure IV-22, la concentration en silicium est inférieure au seuil de détection de l'analyse, La concentration relative en silicium en surface est alors inférieure à 1% ($5.10^{20} \text{at.cm}^{-3}$ en supposant tous les atomes Si en site Ga). On aperçoit également sur les profils de la Figure IV-22, une sous-stœchiométrie en azote de 5 μm à 25 μm, à la manière de ce que nous observons sur les fils A. Les profils en Ga et N montrent cette variation significative sur environ 2/3 du fil, qui est par conséquent attribuée à la zone n. Dans la zone n++, une composition proche de la stœchiométrie est mesurée. Sur un autre fil du même échantillon la concentration relative de silicium dans la zone dopé n++ a pu être mesurée donc supérieure à la limite de détection de l'Auger. Nous atteignons dans ce fil un taux de silicium de l'ordre de 3% pour une surface très riche en azote (60 %) mettant en lumière les différences en concentrations élémentaires relatives de surface des microfils en fonction de leur méthode de croissance et ce même au sein du même du échantillon.

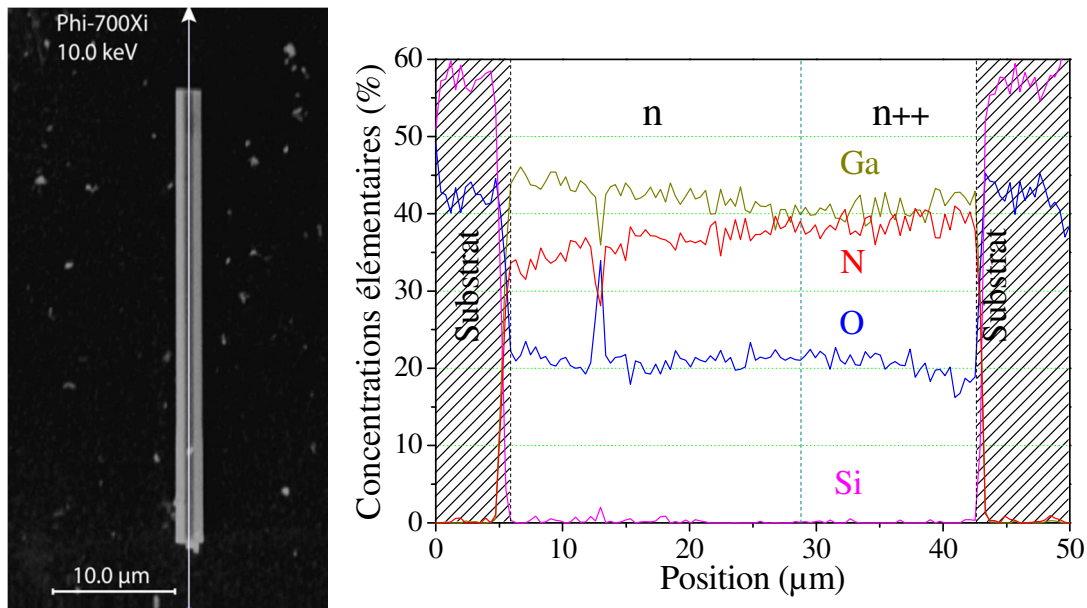


Figure IV-22 : Analyse par nano-sonde Auger d'un microfil de GaN de type B dispersé sur Si:B : profil de concentration élémentaire le long des zones n et n++.

Tableau IV-2 : Concentrations élémentaires relatives mesurée d'après les profils Auger sur les différentes zones du fil (incertitude 15%). Les valeurs de la zone n sont prises à la position 15 μm.

	%Ga	%N	%Si	%O	Ga/(Ga+N)	Si/(Ga+N+Si)	O/(O+N+Ga)
Zone n++	40,3	38,7	<1%	20,8	0,51	<1%	0,21
Zone n	42,6	36,0	<1%	19,8	0,54	<1%	0,20

Ces résultats SCM et Auger mettent en évidence la présence d'un gradient axial de silicium sur les fils de type A ainsi qu'une sous stœchiométrie légère en azote à la surface des fils. On remarque de plus que de part et d'autre de la jonction les concentrations de silicium sont constants tout comme la réponse SCM.

IV.2.4 Etude du travail de sortie local par XPEEM

IV.2.4.1 Conditions expérimentales

Les études XPEEM ont été effectuées sur la ligne Nanospectroscopy du synchrotron Elettra (Trieste, Italie) avec un spectromicroscope NanoESCA type « Mark II » (Figure IV-23) opéré par l'Institut Peter Grünberg (Centre de Recherche de Jülich, Allemagne) en tant que station expérimentale permanente [215] .

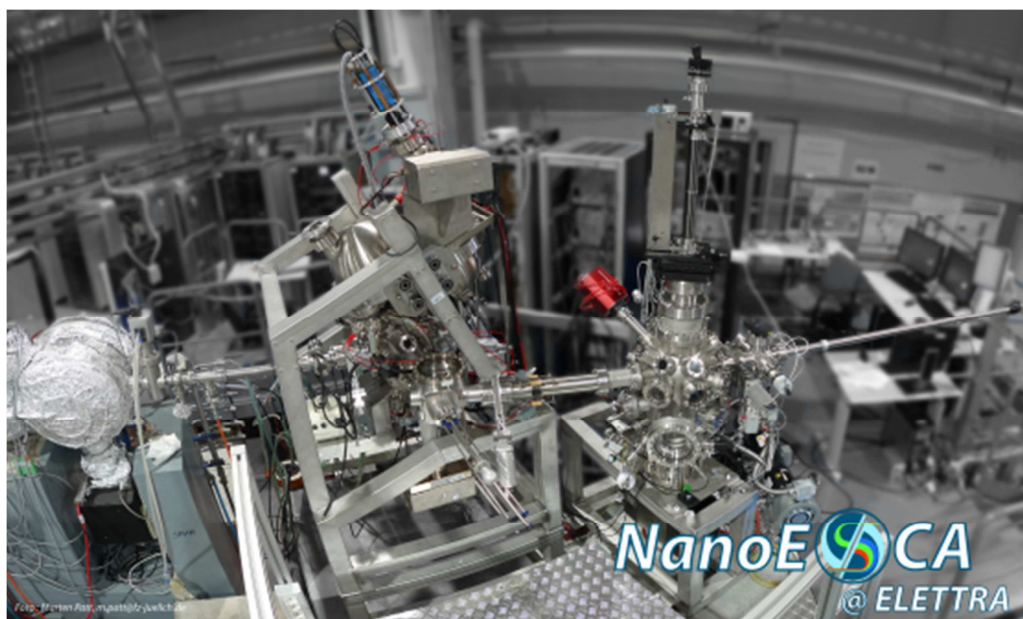


Figure IV-23 : NanoESCA MkII présent sur la ligne Nanospectroscopy du synchrotron Elettra.

En amont de l'analyse les échantillons de microfils de GaN ont subi un chauffage dans la chambre de préparation jusqu'à 600°C par une céramique chauffante à proximité de la face arrière de l'échantillon.

Trois énergies de photons ont été employées pour étudier les niveaux de cœur Ga3d, N1s et Si2p à deux profondeurs d'informations différentes.

Le faisceau synchrotron génère une croix (contamination carbonée) de plusieurs centaines de micromètres de long à la surface du substrat Figure IV-24. En l'absence de lecture de position de l'échantillon ces croix générées par le faisceau peuvent servir de repère lors de déplacements sur la surface de l'échantillon.

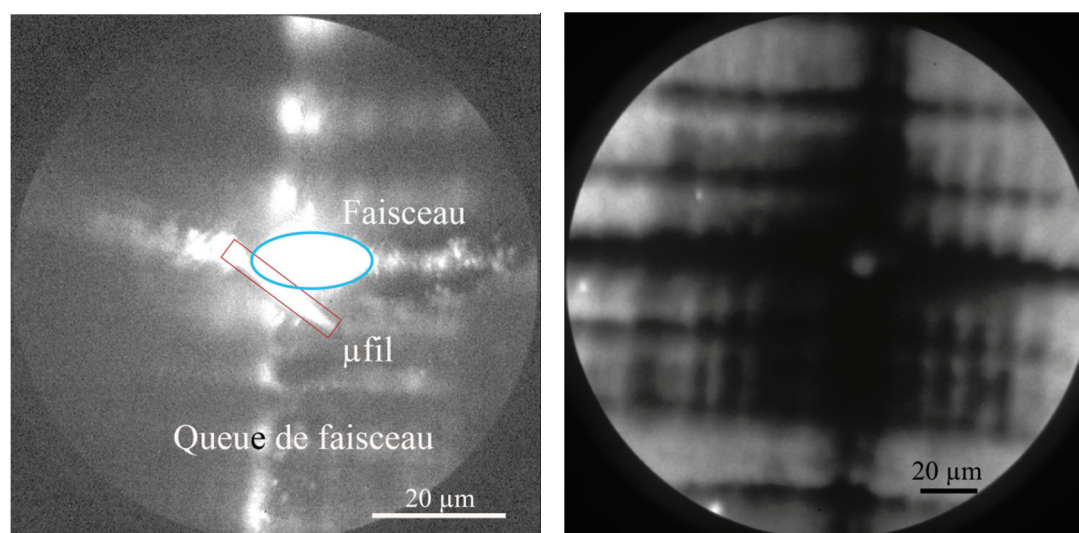


Figure IV-24 : Images en XPEEM filtré ($E-E_F=5,1$ eV) à grand champ de vue d'un substrat de Si sous illumination synchrotron (gauche) et observation de la marque du faisceau (droite) par imagerie PEEM direct sous illumination UV (Hg).

Plusieurs difficultés compliquent l'acquisition de séries d'images avec l'excitation synchrotron.

- Le faisceau synchrotron mesure une dizaine de micromètre de diamètre. Par conséquent les fils mesurant au minimum 20 μm de longueur ne peuvent pas être imagés avec un flux homogène sur toute leur surface.
- Lors d'acquisition d'image, il est fréquent de voir le faisceau synchrotron dériver dans une direction aléatoire. Cette dérive nous oblige alors à réduire les temps d'acquisition des images que nous effectuons et à multiplier le nombre de séries, que nous sommons par la suite.

IV.2.4.2 Influence de la préparation des échantillons sur la mesure

Deux échantillons de fils de type A ayant des propriétés de transport identiques et préparés de manière sensiblement différentes ont été mesurés, lors de deux temps de faisceau distincts.

- Fil A n°1

Le premier fil étudié a été déposé sur TiN par utilisation d'une micro pince. Avant les mesures XPEEM, des images MEB des fils déposés sur le substrat ont été effectuées à basse tension d'accélération (3 kV). Un chauffage de 30 min à 400°C a été effectué in-situ en amont des mesures. L'énergie de photon est de 227,4 eV, et l'incertitude sur la détermination du travail de sortie, 20 meV.

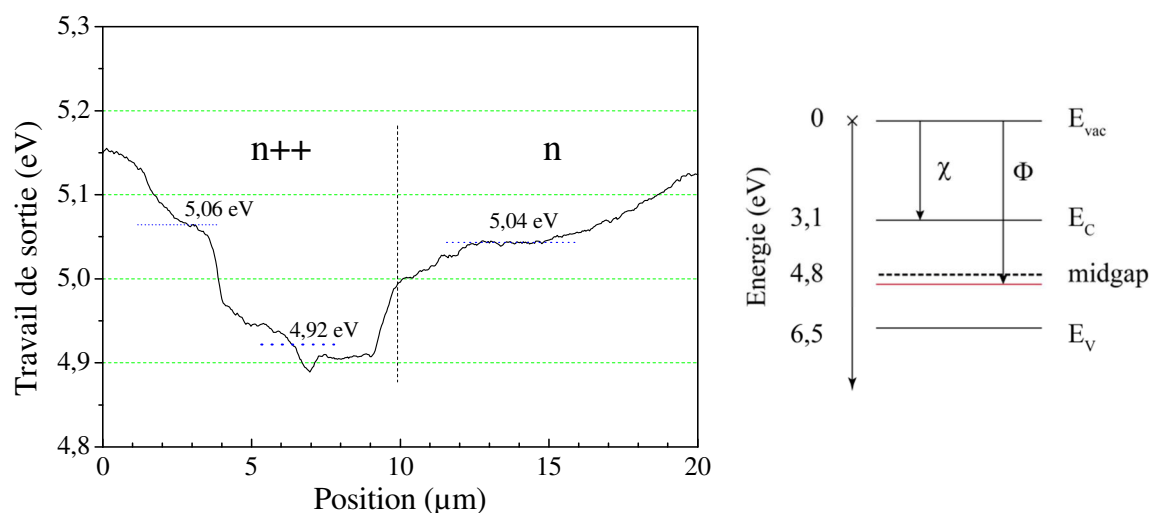


Figure IV-25 : Profil de travail de sortie du microfil de GaN:Si A-1 des parties n++ et n présentant de haut travaux de sortie et son diagramme d'énergie simplifié.

Le profil de travail de sortie montre, d'abord, des valeurs élevées pour une surface de GaN fortement dopée n. Avec des valeurs d'affinité électronique et de largeur de bande interdite respectivement de $\chi(\text{GaN})=3.1\text{ eV}$, et $E_g=3.4\text{ eV}$ [216, 217], un travail de sortie mesuré aux alentours de 5 eV donnerait, si les bandes étaient plates en surface, un niveau de Fermi autour du mid-gap, ce qui n'est pas en accord avec les forts dopages constatés. Les bandes sont donc fortement courbées en surface.

Ensuite, le profil de la Figure IV-25 fait état, en apparence, non pas de deux mais de trois zones différentes. En particulier, alors qu'un palier plus net autour de 5,04 eV est constaté sur la zone n, dans la zone n++ une variation importante d'environ -150 meV est observée. Cette variation ne peut pas être liée à un gradient axial de composition de surface, puisque les profils élémentaires Auger (Fig. IV-16) font état d'un taux de Si constant dans cette partie du fil. Nous avons donc conclu à un artefact de la mesure.

Nous tentons dans la suite de proposer une explication physique qualitative pour la décroissance importante du travail de sortie dans la zone n++, sur la base de la non-uniformité d'illumination dans le champ du vue du microscope, comme illustré en ci-dessous.

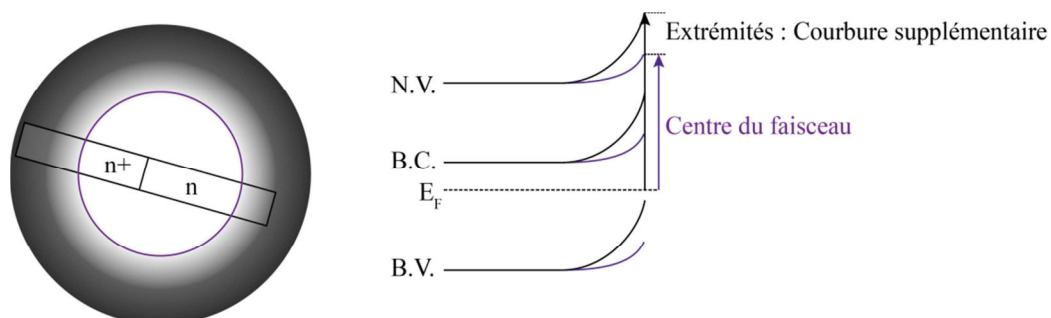


Figure IV-26 : Position du faisceau synchrotron pouvant expliquer le profil de travail de sortie obtenu. Le photovoltage de surface est plus important sur la partie centrale du faisceau induisant une plus forte compensation de la courbure de bandes.

Dans cette situation, le faisceau, est centré principalement sur la zone n. La zone n++ est quant à elle en partie illuminée par le faisceau principal, en partie par la queue du faisceau dont la densité de flux est moindre. Nous avons donc, sur la zone n++, un gradient d'illumination qui affecte différemment la courbure de bande initiale en surface par effet de photovoltage de surface (SPV), étudié en détail dans *n*-GaN par Reshchickov *et al.* [153]. Comme nous l'avons vu au Chapitre I, l'effet de SPV dans un semi-conducteur de type n présentant une courbure de bande initiale (vers le haut) a pour résultat de diminuer le travail de sortie mesuré en diminuant la courbure de bande. Nous nous attendons par conséquent dans ce contexte, à surestimer le travail de sortie à l'extrémité de la zone n++ du fil illuminé par la queue du faisceau. Vu les faibles distances en jeu, la différence de flux doit être assez faible, quoique sensible, donnant lieu à un gradient de travail de sortie limité, correspondant à la limite basse de 300 meV mentionnée [153] pour l'effet de SPV dans GaN de type n. Pour confirmer cela, La Figure IV-27 présente l'intensité du faisceau le long du fil. Nous n'apercevons pas un profil qui correspondrait au décrochage du travail de sortie sur le fil sur une zone de 4 μm , attribuant ce décrochage à un autre phénomène; cependant, la chute d'intensité sur les extrémités correspond à la remontée de travail de sortie graduelle que nous observons entre 0 et 5 μm et 15-20 μm .

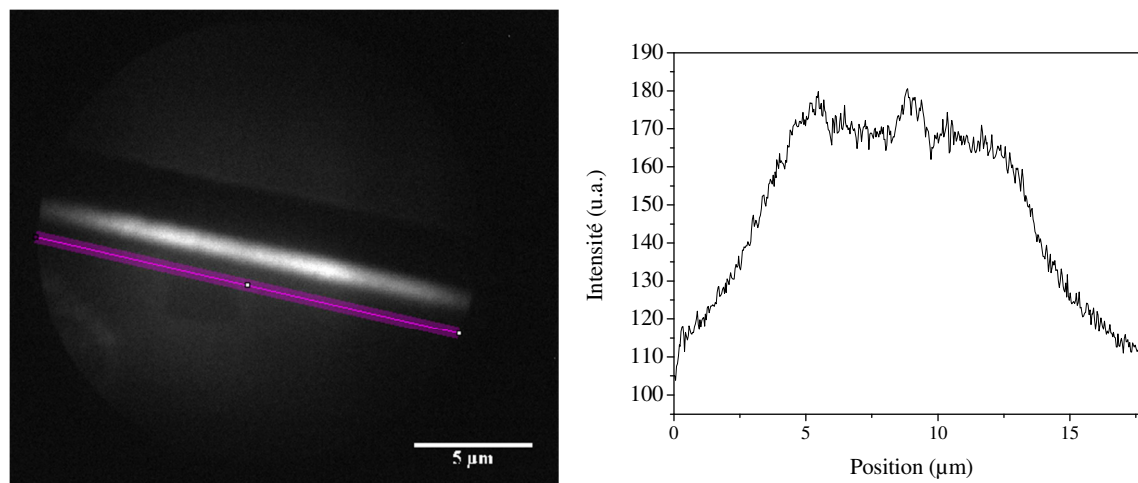


Figure IV-27 : Image XPEEM au seuil de photoémission à $h\nu=161$ eV du fil A-1 à $E-E_F=7,2$ eV et profil d'intensité au niveau de ligne mauve.

- Fil A n°2

Le transfert de ce fil sur silicium dopé p ($[B] = 10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$) a été effectué par simple frottement. Avant les mesures, le fil a subi un chauffage à 600°C d'une vingtaine de minutes. **Le lot de**

croissance est la même que pour l'échantillon précédent. La mesure de travail de sortie a été effectuée à 161eV dans des conditions d'illumination proches de celles à 225 eV.

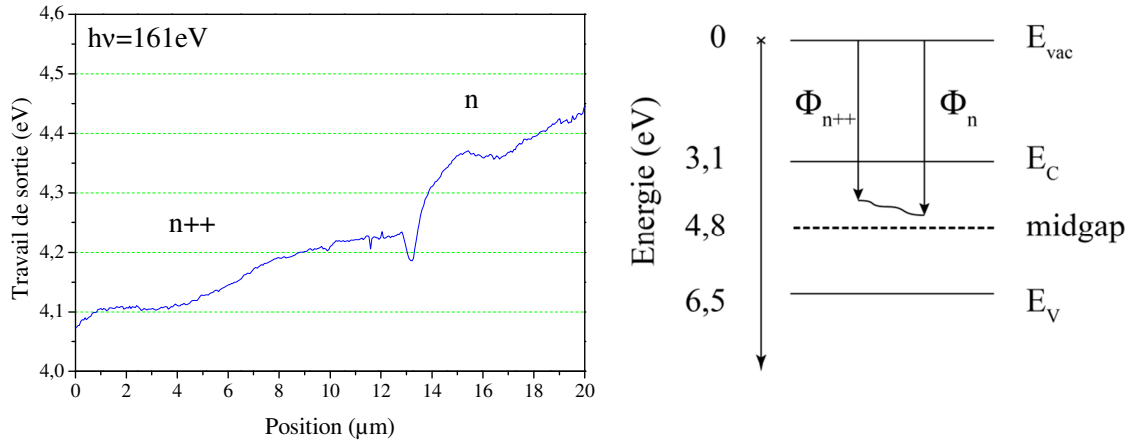


Figure IV-28 : Profil de travail de sortie axial le long du fil A-2 au niveau de la facette supérieure. Diagramme de bande simplifié en conditions de bande plate (l'échelle est respectée)

Le profil de travail de sortie (Figure IV-28) présente une augmentation graduelle du travail de sortie. Cette variation croissante est cohérente avec un matériau de moins en moins dopé n. Le saut à 14 μm est lié à la présence d'un défaut morphologique visible sur les images PEEM.

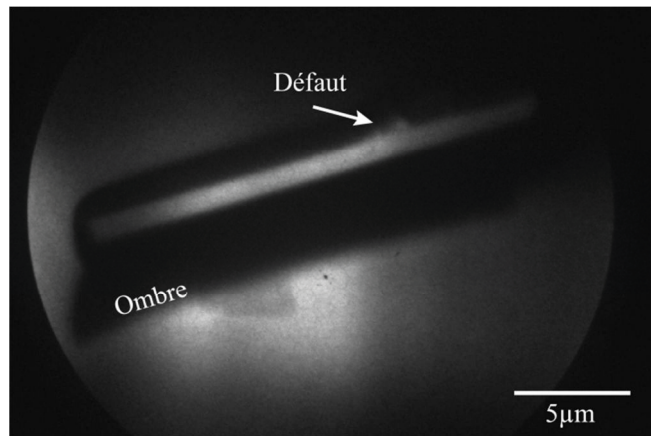


Figure IV-29 : Image XPEEM au seuil de photoémission du microfil A-2 à $E-E_F=9\text{ eV}$.

Les valeurs de travaux de sortie correspondent à un matériau dopé n, cependant loin sous la bande de conduction. Dans le nitrure de gallium, le silicium agit en tant que dopant n, son niveau se situe 17-30 meV [218-222] sous la bande de conduction. A température ambiante, l'énergie thermique fournie $k_B T$ vaut 26 meV, par conséquent nous considérons les atomes de silicium comme totalement ionisés.

Dans ces conditions 4,1 eV et 4,4 eV de travail de sortie conduisent respectivement à des taux de concentration de porteurs aberrants de 5 cm^{-3} et $3,1 \cdot 10^{-5}\text{ cm}^{-3}$ respectivement. Au regard de ces valeurs, on comprend la nécessité de considérer une éventuelle courbure de bande et des phénomènes de compensation ou de ségrégation.

Discussion

Pour essayer de comprendre le comportement du fil A-1, nous avons par la suite effectué le profil Auger des différentes concentrations élémentaires le long du fil.

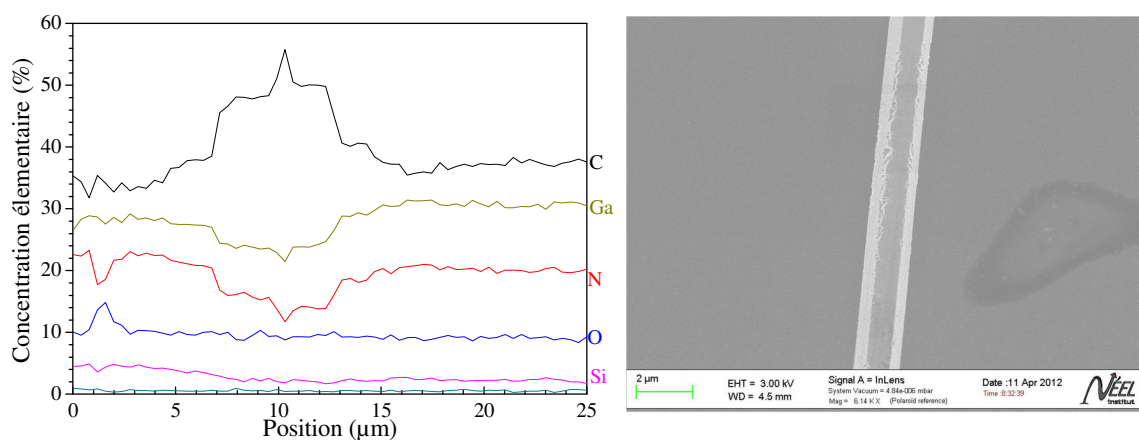


Figure IV-30 : Profil Auger des éléments principaux sur le microfil A-1, et image MEB correspondante au pic de carbone observé entre 7 et 13 µm mettant en valeur une forte rugosité.

Le profil présente un saut important de concentration en carbone à partir de 7 µm jusqu'à 14 µm. Ce saut correspond à la chute du travail de sortie observé précédemment ainsi qu'à une rugosité plus importante comme nous pouvons le voir sur l'image MEB. Le travail de sortie de cette zone précisément (4,9 eV) se rapproche du travail de sortie du carbone sans toutefois l'atteindre (4,8 eV). Ces différentes propriétés de surface, rugosité et contamination sont visiblement à l'origine de la chute de travail de sortie sur cette zone.

Le profil de concentration relative en silicium présente une faible décroissance sur les dix premiers micromètres passant de 12% à 6%. Les taux sont cependant nettement plus bas que ceux obtenus pour un fil entravé par résine. Cet écart de concentration entre fils du même lot a été observé sur plusieurs fils différents par mesures Auger. Les niveaux de concentration en silicium dans la zone non dopée sont cependant toujours supérieurs au seuil de détection comme dans le cas ci-dessus, conduisant à des taux de dopages en silicium en surface du fil de l'ordre de $10^{21} \text{ at.cm}^{-3}$.

Conclusion

Ces différents résultats nous permettent de conclure qu'il est nécessaire pour les mesures suivantes en photoémission de ne pas étudier un échantillon au microscope électronique avant l'étude. La contamination de surface est comme on a pu le voir non homogène et participe certainement à la modification du travail de sortie local. Dans la suite, nous avons par conséquent restreint les transferts à des méthodes mécaniques par frottement et banni l'utilisation du MEB en amont des mesures XPEEM. D'autre part, le gradient d'illumination dans le champ de vue du microscope, suite à une dérive du faisceau pendant l'expérience, va également conduire à une variation de travail de sortie sur une zone du fil uniforme en taux de dopage. Nous considérons donc par la suite, comme valeur représentative de la zone n, celle mesurée à quelques micromètres de la jonction.

IV.2.5 Etude du fil A-2

IV.2.5.1 Etude des niveaux de cœur

Conditions expérimentales

L'étude locale des niveaux de cœur sur fils individuels a été effectuée par spectromicroscopie haute-résolution; les séries d'images sont enregistrées dans une fenêtre d'énergie cinétique déterminée au préalable par microspectroscopie. Des zones d'intérêt sont ensuite définies en plusieurs endroits du fil, le long de la facette *perpendiculaire* à l'axe optique du PEEM, pour étudier la composition chimique en surface suivant la zone considérée sans artefact que pourrait introduire la topographie du fil.

Le Tableau IV-3 résume les valeurs des différentes grandeurs d'intérêt pour les mesures XPEEM avec excitation synchrotron. Trois énergies de photon ont été utilisées de manière à faire varier la profondeur sondée (déterminée par le libre parcours moyen). Comme nous analysons des photoélectrons issus de différents éléments, possédant des énergies cinétiques et libres parcours moyens associés propres, il est impératif que la profondeur d'information soit conservée de manière à comparer les données de photoémission issues des spectres Ga3d, N1s, et Si2p : ceci a permis de déterminer les énergies de photons auxquelles nous avons travaillé : 161, 506,4 et 824,6 eV. Ces valeurs ont été déterminées précisément par la mesure du niveau de Fermi d'une surface d'argent propre. Le tableau présente les flux de photons aux différentes énergies de travail, les sections efficaces de photoionisation des différents niveaux de cœur ainsi que leurs énergies cinétiques et leurs libre parcours moyen pour les trois énergies.

Tableau IV-3 : Paramètres de flux, de section efficace de photoionisation, d'énergie cinétique et de libre parcours moyen en fonction de l'énergie de photon incidents et des caractéristiques de la ligne : I courant dans l'anneau et F.S. fente de sortie de la ligne de lumière.

hν (eV)	Flux nominal (ph.s ⁻¹)	σ (Mbarn (10 ⁻²² m ²))				Energie cinétique attendue (eV)			
						Libre parcours moyen (Å)			
	F.S. = 10μm I = 300mA	Ga3d	Ga3p	Si2p	N1s	Ga3d	Ga3p	Si2p	N1s
161,0	2,10E+13	5,28	0,64	4,20		140,0 6	55,0 5	62,0 5	
506,4	2,25E+12	0,45	0,36	0,29	0,42	485,4 11	400,4 10	407,4 10	107,4 5
824,6	6,15E+11	0,11	0,15	0,07	0,12	803,6 16	718,6 15	725,6 15	425,6 10

Résultats

IV.2.5.1.1 Niveau de cœur Ga3d

Les micro-spectres Ga 3d sont générés sur des zones d'intérêt de 1x1 μm² le long du fil, à partir de séries d'images enregistrées aux trois différentes énergies mentionnées ci-dessus. A toutes les énergies de photon, et quelle que soit la zone du fil considérée, la forme du pic Ga3d est

symétrique et le mieux décrite par une enveloppe de type Voigt où la fonction lorentzienne contribue pour 60%. Cette importante contribution lorentzienne a une explication physique : en photoémission elle est associée à la forme naturelle de la raie photoélectrique et à la durée de vie du trou sur l'orbitale de l'atome photoionisé, cette dernière étant d'autant plus courte que le milieu est bon conducteur électronique. Dans nos fils de GaN dégénérés, une importante contribution lorentzienne de la raie Ga 3d n'est donc pas surprenante (dans le silicium extrinsèque non dégénéré, cette contribution est typiquement à hauteur de 20%).

La largeur à mi-hauteur est de 1,2 eV (couplage spin-orbite « s.o.s. » : 0,45eV), en bonne correspondance avec une étude haute-résolution en laboratoire [223] de surfaces de GaN (0001) préparées par MBE. L'énergie de liaison mesurée à $21,3 \pm 0,1$ eV est dans la gamme des diverses valeurs rapportées dans d'autres études pour GaN sous diverses formes : substrat (0001) face Ga (20,3-20,9 eV, [224]), couches minces (0001) par MBE de différentes stœchiométries (19,2-20,2 eV, [223]), surface reconstruite (1x1) de GaN (0001) massif (21,7 eV, [225]), et plus récemment même, sur nanofils de GaN (20,9 eV, [9]). Les écarts sont dus à la concentration des porteurs, mais également à la courbure de bandes en surface, un aspect développé plus loin dans ce chapitre.

Nous avons tenté un ajustement alternatif de la raie Ga3d en introduisant une composante principale moins lorentzienne et une composante secondaire à plus haute énergie de liaison telle qu'observée dans d'autres études [223] et attribuée à un sous-oxyde de surface. L'ajustement initial n'est pas significativement amélioré et l'intensité de la composante d'oxyde, minoritaire a été trouvée *indépendante* de l'énergie de photons. Ceci n'est pas compatible avec la présence d'un oxyde de surface. Nous en tirons donc la conclusion que le Ga en surface des fils de type A est presque exclusivement lié à l'azote, et qu'un oxyde de surface est au mieux présent à une concentration inférieure à la limite de détection, meilleure ici que la limite de 1% de monocouche couramment admise en laboratoire.

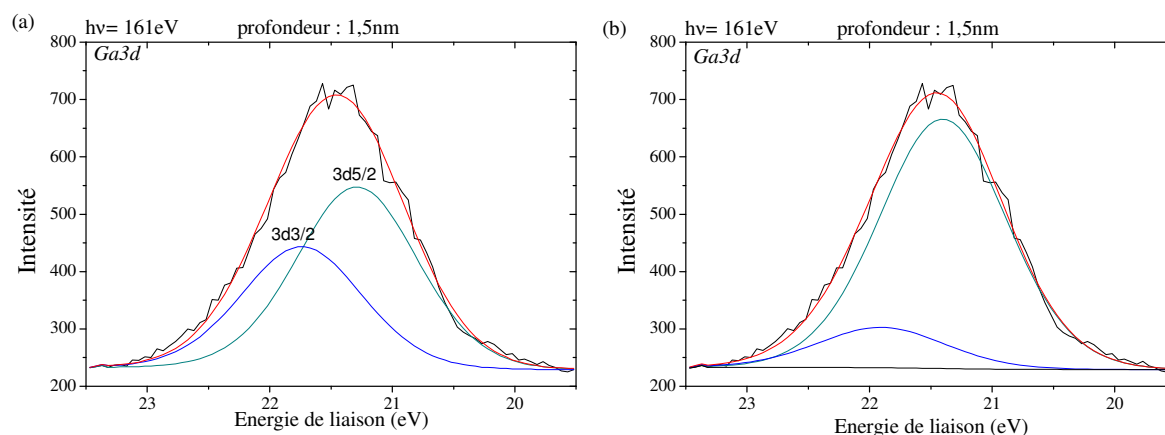


Figure IV-31 : Spectre XPS Ga3d du fil A-2 à $h\nu=161$ eV déconvolué suivant (a) une composante (60% lorentzienne) (s.o.s.=0,45 eV) ou (b) deux composantes (30% lorentzienne ; FWHM=1,2 eV, $\Delta E_L=1$ eV).

Les énergies de liaison du Ga3d permettent comme nous le verrons de confirmer la présence de photovoltage de surface.

IV.2.5.1.2 Niveau de cœur Si2p

Conditions expérimentales

- Ligne synchrotron
 - Excitation : 161 eV / 506 eV
 - Fente de sortie : 30 μm / 20 μm
 - Pouvoir résolvant : 4700 / 3800

- Largeur spectrale ΔE_{ph} (Fente de sortie : F.S. :10 μm): 34 meV ($h\nu=161$ eV) et 133 meV ($h\nu=506$ eV)
- Ouverture de contraste : 70 μm /150 μm (résolution latérale le long du fil: 40/150 nm)
- Double analyseur :
 - Fente d'entrée : 1 mm
 - Energie de passage : 50 eV
 - Résolution énergétique $\Delta E_{Analyseur}$: 195 meV
- Résolution énergétique totale. $\Delta E_{tot}=(\Delta E_{ph}^2+\Delta E_{Analyseur}^2)^{1/2}$; 220 meV ($h\nu=161$ eV) et 330 meV ($h\nu=506$ eV)
- Détection : Tension de la MCP= 925 V
- Acquisition :
 - plage en énergie E_L : [106 ;98] eV / [105,9 ;100,9]+[100,9;97,9]eV
 - pas entre deux images consécutives : 100 meV
 - Temps : 5 s / 90 s

Des séries d'image du niveau de cœur Si2p ont été enregistrés à deux énergies de photons différentes. La première, à 161 eV correspond à une profondeur d'information de 1,5 nm. La seconde, à 506 eV correspond à une mesure à 3 nm de profondeur d'information. Les conditions de flux sont les flux maximum disponibles à ces énergies. Les résolutions énergétiques sont respectivement de 220 meV et 330 meV. Dans le cas des mesures à 506eV, deux séries distinctes ont été effectuées suite à des problèmes de dérive du faisceau dans le champ de vue imposant un temps d'acquisition limité ; elles ont été rassemblées sur la même courbe d'où la présence d'une coupure à 101eV d'énergie de liaison sur les spectres à 506 eV.

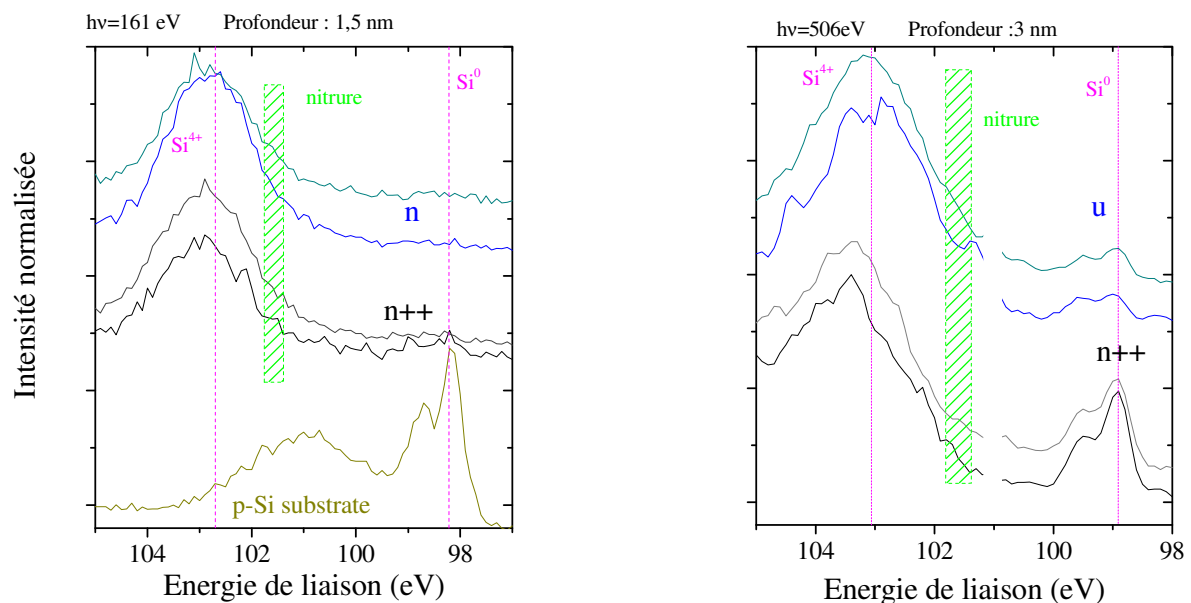


Figure IV-32 : Spectre Si2p sur les différentes parties du microfils de GaN à 161 eV et 506eV.

Résultats et interprétations

Deux spectres sur chaque partie du fil, n++ et n, ont été considérés. On observe deux contributions principales aux micro-spectres Si2p : une première composante autour de 99 eV attribuée à du Si massif, et une seconde autour de 103 eV attribuée à du silicium à l'état d'oxydation IV (SiO_2), comme rapporté dans la littérature [80]. Entre ces deux contributions, un

signal résiduel autour de 102 eV révèle une autre contribution aux spectres, plus faible en intensité. Deux interprétations sont possibles : (i) des états sous-oxydés du Si ; (ii) un état de liaison nitruré : l'énergie de liaison pour un nitrure de silicium est attendue décalée de 2,4 -2,7 eV [226] par rapport à la composante du silicium élémentaire vers les hautes énergies de liaison, soit aux alentours de 101,4-101,7 eV.

L'intensité relative de ces composantes d'états de liaison du silicium varie avec la profondeur sondée, quand l'énergie des photons change :

En extrême surface, (1,5 nm de profondeur d'information), la composante Si^0 à 99 eV est très faible dans la zone n++, quasi nulle dans la zone n ; la contribution oxydée est majoritaire.

Plus en profondeur, à 506 eV (3 nm de profondeur d'information) la composante Si^0 augmente considérablement dans les parties n++ et n du fil, mais beaucoup plus dans la zone n++ relativement à la composante oxydée. L'intensité de la composante Si^0 n'est pas constante sur la longueur : la concentration relative de silicium élémentaire est plus importante dans la partie dopée n++ que dans la partie n. Le rapport d'intensité des aires des composantes Si^0 et Si^{4+} à 506 eV montre une chute de la concentration relative de silicium oxydé par rapport à la concentration de silicium élémentaire à mesure que l'on se déplace vers le haut non dopé du fil.

Ces résultats montrent que le silicium en surface du microfil de GaN de type A se présente sous au moins trois états chimiques différents :

- L'état de silicium élémentaire: liaisons Si-Si ou avec un élément d'électronégativité proche du Si,
- L'état oxydé voire sous-oxydé : liaisons Si-O dans SiO_2 et $\text{SiO}_{x, x<2}$,
- L'état nitruré et/ou oxy-nitruré: liaisons Si-N ou Si(O, N).

Ces différents états chimiques nous renseignent sur l'incorporation du silicium en surface des fils de GaN de type A.

Ainsi, on peut tout d'abord interpréter l'état du silicium élémentaire de deux manières : d'abord par la substitution de l'azote par le silicium avec une liaison résultante entre Si et Ga : les électronégativités très proches du silicium et du gallium (respectivement 1,9 et 1,8 sur l'échelle de Pauling) conduisent à un état métallique pour ces atomes Si_N . Ce scénario implique également que le silicium vienne combler des lacunes d'azotes dans un environnement initialement déficient en azote ; cette hypothèse est en accord avec les mesures en microscopie Auger qui font état d'une sous-stœchiométrie en azote. La seconde interprétation possible est l'effet d'agrégats (« dopant clustering ») rapportés dans GaN aux forts taux de dopage [227]. Un effet de clustering expliquerait également les états oxydés en surface et la diminution de leur intensité relative plus en profondeur. Nos résultats ne permettent pas de trancher entre ces deux scénarios (clustering contre silicium en site interstitiels Ga), que nous considérons coexister à ce stade de l'analyse.

L'observation d'un état nitruré est interprétée comme l'incorporation du silicium en sites substitutionnels gallium : ceci correspond au scénario du dopage n intentionnel [218-222] illustré par la figure suivante. Dans cette hypothèse, ces atomes Si_Ga viennent s'insérer dans un réseau cristallin initialement proche de la stœchiométrie Ga:N, de manière à former des liaisons avec l'azote. Il n'est pas exclu, enfin, que ces atomes Si_Ga se lient à de l'oxygène qui serait venu combler des lacunes d'azote, contribuant ainsi à expliquer le signal des états oxydés du Si ; ce dernier scénario pointe sur un dopage n non intentionnel par des atomes d'oxygène en sites azote

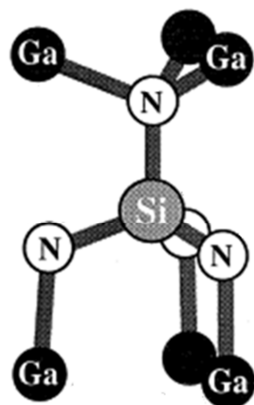


Figure IV-33 : Représentation schématique des liaisons atomiques dans le GaN après substitution du silicium en site gallium.

Conclusion

Nos résultats font donc état d'une incorporation complexe du silicium en surface des fils GaN de type A. Ils témoignent de deux effets opposés du point de vue du dopage, les atomes Si_N induisent un dopage de type p, alors que les atomes Si_Ga témoignent d'un dopage intentionnel de type n. Nous mettons également en évidence une source possible de dopage n non intentionnel par les atomes d'oxygène en sites azote.

IV.2.5.1.3 Niveau de cœur N1s

Les conditions expérimentales sont les mêmes que précédemment, avec une résolution énergétique à 825 eV de 460 meV. Les séries d'image N1s sont enregistrées à 506 eV pour correspondre à la profondeur d'information des spectres Si2p et Ga3d à 161 eV (soit 1,5 nm) ; de même l'énergie de photons de 825 eV est choisie pour correspondre à la profondeur d'information des spectres Si2p et Ga3d à 506 eV (soit 3 nm).

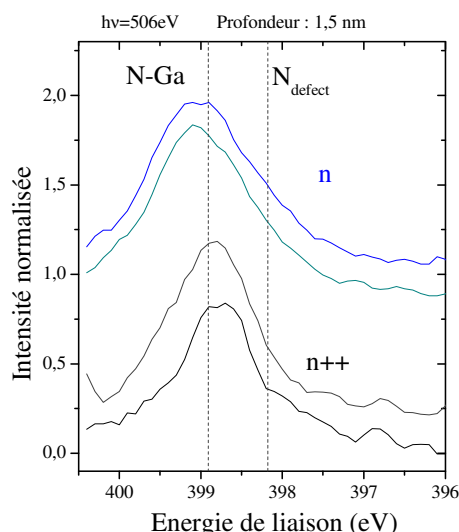


Figure IV-34 : Spectres XPS N1s à $h\nu=506\text{eV}$ sur différentes positions axiales du microfil de GaN A-2.

Les spectres N1s le long du microfil de GaN, dans la partie n++ comme dans la partie n, présentent une forme asymétrique comme on peut l'observer sur la Figure IV-34. Deux composantes d'états de liaison sont dissociables par ajustement, car écartées d'environ 1 eV, soit

une quantité largement supérieure à la résolution énergétique totale de l'analyse. La figure suivante présente l'ajustement du spectre N1s à 506 eV (sensibilité de surface : 1,5 nm) et 825 eV (3 nm).

La composante principale à 399,8 eV est attribuée aux liaisons N-Ga dans GaN, sur la base d'une valeur de référence pour l'écart en énergie entre les pics N1s et Ga3d dans GaN. Cette valeur de référence a été déterminée à 377,4 eV par une moyenne sur une dizaine d'études de surfaces de GaN par photoémission.

La composante secondaire à basse énergie de liaison est plus difficile à interpréter ; un décalage vers les basses énergies de liaison signifie une liaison de l'azote avec un élément bien moins électronégatif que Ga ; cet élément ne peut donc être ni l'oxygène (plus électronégatif), ni le silicium, dont l'électronégativité est très proche de celle du gallium. Nous attribuons cette composante aux défauts associés à de l'azote. Nous verrons plus bas que des états dans le gap, associés à ces défauts, sont directement mis en évidence sur les spectres des états près du niveau de Fermi. Quoiqu'il en soit, il est clair que cette composante de défauts varie peu en intensité relative quand la profondeur sondée augmente, avec une contribution d'environ 20% : c'est le signe d'une uniformité sur les premiers nanomètres des états chimiques associés à l'azote.

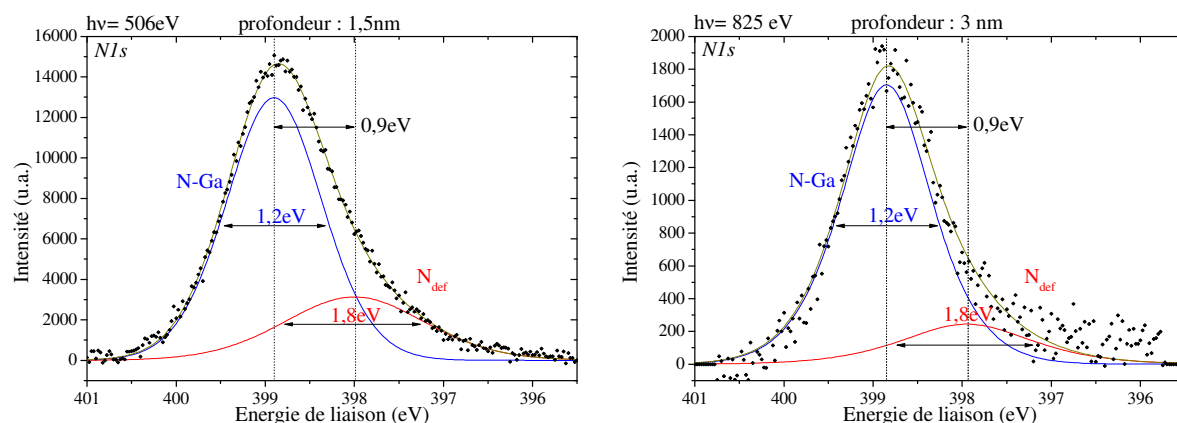


Figure IV-35 : Déconvolution de spectre N1s à $h\nu=506$ eV et 825 eV. Entre ces deux profondeurs d'information la composante secondaire décroît.

IV.2.5.2 Etude au voisinage du niveau de Fermi

Conditions expérimentales

L'étude a été effectuée à 161 eV avec des conditions de flux maximales.

- Ligne synchrotron
 - Excitation : 161 eV (gap=73,2 mm)
 - Fente de sortie : 30 μm
 - Pouvoir résolvant : 4700
 - Largeur spectrale ΔE_{ph} (F.S. :10 μm): 34 meV
- Ouverture de contraste : 150 μm (résolution latérale le long du fil: 150 nm)
- Double analyseur :
 - Fente d'entrée : 1 mm
 - Energie de passage : 50 eV
 - Résolution énergétique $\Delta E_{\text{Analyseur}}$: 195 meV

- Résolution énergétique totale : $\Delta E_{\text{tot}} = (\Delta E_{\text{ph}}^2 + \Delta E_{\text{Analyseur}}^2)^{1/2} = 220 \text{ meV}$
- Détection : Tension de la MCP= 950 V
- Acquisition :
 - Plage en énergie E_L : $E - E_F = 153 \text{ eV}$ à 161 eV
 - Pas entre deux images consécutives : 25 meV
 - Temps d'acquisition: 5 s

Seule la région s'étendant jusqu'à 6 eV sous le niveau de Fermi est montrée par la suite.

Résultats

La Figure IV-36 montre deux spectres représentatifs des parties n++ et n d'un fil de type A. Dans le contexte d'un semi-conducteur dégénéré, ces spectres montrent successivement :

- le haut de la bande de valence centrée autour de 6 eV, et correspondant aux états électroniques N2p (et, dans une situation où l'oxygène est présent comme ici, également des états O2p),
- le bas de la bande de conduction autour de E_F (énergie de liaison 0 eV),
- Entre les deux, le gap en surface d'un fil GaN:Si de type A.

Concernant tout d'abord le haut de la bande de valence, nous estimons, à partir du spectre « global », sa position à $4,0 \pm 0,1 \text{ eV}$ sous le niveau de Fermi. D'après la concentration de porteurs déterminée par les mesures électriques, qui positionne le niveau de Fermi à $+0,5 \text{ eV}$ au-dessus du minimum de la bande de conduction, nous en déduisons une largeur du gap de $(4,0 \pm 0,1) - 0,5 = 3,5 \pm 0,1 \text{ eV}$. Cette valeur correspond à celle d'environ 3,5 eV rapportée pour GaN non dopé ($E_g = 3,47 \text{ eV}$ d'après Kornitzer [228]). Dans cette comparaison, nous considérons que le résultat des mesures électriques qui reflètent le comportement en volume du fil, s'applique aussi à nos mesures représentatives de la surface. C'est évidemment une approximation dont nous discuterons la validité par la suite. Les mesures de Tchoulfian *et al.* sur un fil de type A donnent quant à elles $E_g = 3,57 \text{ eV}$, soit une valeur sensiblement supérieure à celle de GaN non dopé suite à un effet discuté plus bas.

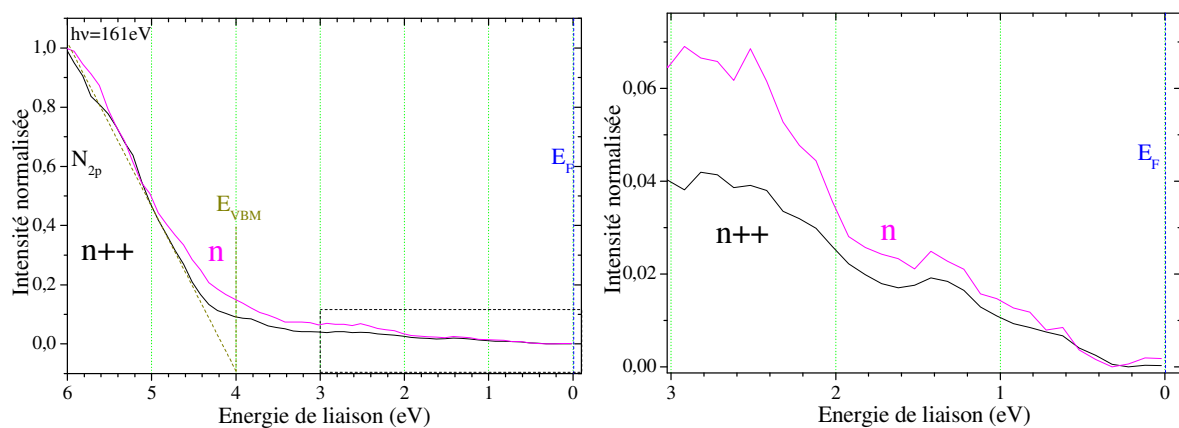


Figure IV-36 : Micro-spectres de photoémission des zones n++ et n du fil A-2 dans la région sous le niveau de Fermi.

La Figure IV-36 montre un agrandissement dans la région s'étendant sur 3 eV sous le niveau de Fermi. Les spectres des différentes zones n++ et n montrent la présence d'une forte densité d'états occupés dans le gap. Ces états sont usuellement associés à des défauts par les spécialistes du GaN massif (« yellow band-defect »), et ont été également mis en évidence récemment sur les fils de type A par cathodoluminescence (Figure IV-37, [17]). Polenta *et al.* [229] les associent à des

lacunes de Ga et à des complexes liés à l'oxygène. En accord qualitatif avec l'étude en cathodoluminescence, nous mettons en évidence sur les spectres de Figure IV-37 une quantité accrue d'états dans le gap due aux défauts dans la partie n comparée à la partie n++ du fil.

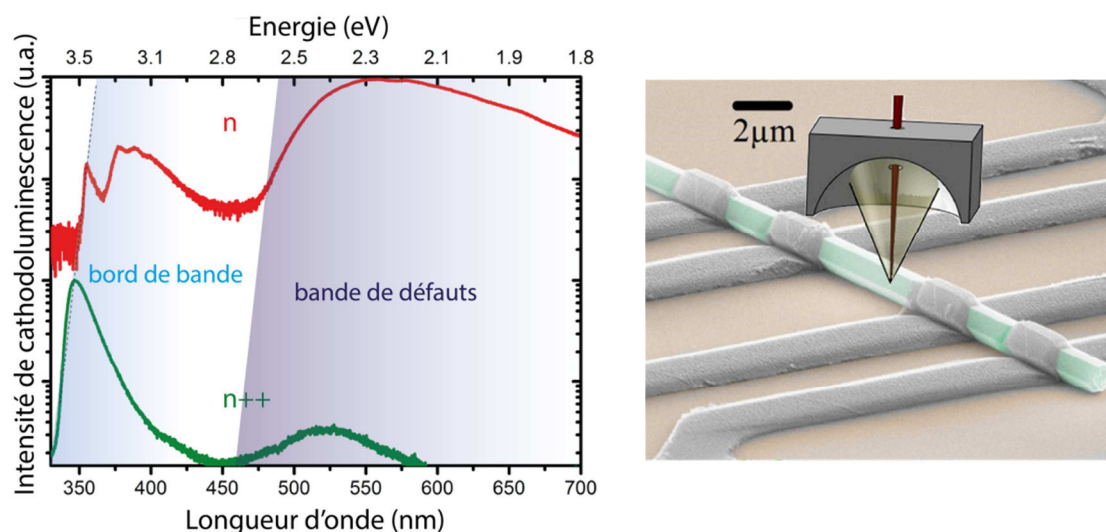


Figure IV-37 : Réponse des parties n++ et n d'un microfil de GaN en cathodoluminescence et représentation schématique d'une mesure sur un microfil de GaN connecté.

Ces deux résultats, concernant, d'une part, l'estimation de la largeur du gap et, d'autre part, les états dans le gap montrent que nos mesures XPEEM dans la région près du niveau de Fermi sur un fil de type A sont en concordance qualitative avec la littérature et des mesures indépendantes sur un fil similaire.

Discussion

Nous discutons tout d'abord l'estimation de la largeur du gap du fil de type A. L'interprétation des valeurs de largeur de gap dans les fils de GaN fortement dopés (i.e. à des taux supérieurs à la densité d'états dans la bande de conduction, soit $N_c = 2,3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) et plus généralement dans les semi-conducteurs à grand gap, n'est pas aisée en raison de deux effets compétitifs largement rapportés dans la littérature : (b) l'effet Bürstein-Moss (BM), et (c) la renormalisation du gap. Ces effets sont schématisés en Figure IV-38.

Le premier effet est la conséquence d'un blocage des états du bas de la bande de conduction dû au remplissage complet (« band-filling effect ») des états disponibles : le résultat est que les transitions optiques de bord-de-bande à bord-de-bande ne sont plus possibles (c'est le principe d'exclusion de Pauli) et le gap mesuré est en apparence élargi d'une quantité ΔE_g^{BM} (« band gap widening », illustré en Figure IV-38. b).

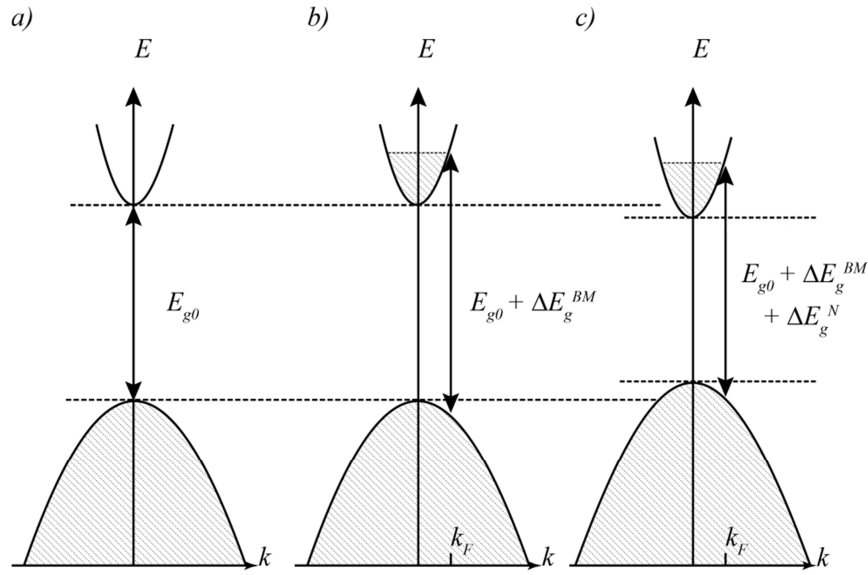


Figure IV-38 : Diagramme de bande d'énergie schématisant les effets d'un dopage de type n au-dessus de la transition de Mott dans un semi-conducteur dégénéré. a) Référence du matériau non dégénéré à un gap direct E_{g0} ; b) Cas dégénéré avec blocage des états dans le bas de la bande de conduction augmentant le gap de ΔE_g^{BM} , c) renormalisation du gap ΔE_g^N . [230]

L'effet BM a été étudié dans de nombreux semi-conducteurs fortement dopés n, comme In₂O₃:Sn [231], CdO:Y [230], ZnO:Al [232],[233] et, dans une moindre mesure, l'ITO [234]. Pour GaN:Si, nous disposons surtout de données concernant des films minces ([232, 235-237]); les études concernant des fils de GaN sont très récentes et encore peu nombreuses; par ailleurs les rares études de transport sur des fils uniques ne mentionnent pas toujours l'effet BM ([9, 238]).

D'après le modèle de l'effet Bürstein-Moss cité par Lu *et al.* [233], l'élargissement ΔE_g^{BM} du gap dans un semi-conducteur de type n est donné en première approximation par un modèle d'électrons libres de l'occupation de la bande de conduction à l'énergie E_F , soit:

$$\Delta E_g^{BM} = \left(\frac{h^2}{8\pi^2} \right) \left(\frac{k_F^2}{m^*} \right) \quad IV-1$$

$$k_F = (3\pi^2 n_e)^{\frac{1}{3}} \quad IV-2$$

Cependant, il est trouvé expérimentalement pour ZnO:Al ([233]) que le caractère non-parabolique de la bande de conduction doit être pris en compte pour décrire correctement les résultats des mesures par absorption optique, avec une masse effective qui dépend de la concentration de porteurs comme dans d'autres matériaux [230]. Pour GaN nous avons $m^*=0,22$ [239, 240].

Le second effet intervenant sur le gap des semi-conducteurs fortement dopés est dû à une modification, au-dessus de la transition de Mott, des états électroniques suite aux corrélations croissantes du mouvement des porteurs de charge dans le cristal (effets à N-corps) et leur diffusion par les impuretés ionisées. Des effets d'écrantage sont également rapportés [232]. La conséquence globale de ces phénomènes est une «renormalisation du gap», c'est-à-dire un décalage des bords de bande conduisant à une réduction de sa largeur d'une quantité ΔE_g^N (Figure IV-38). Là encore, nous trouvons dans l'article de Lu *et al.* une description et une revue la plus complète de cet effet, avec des données pour ZnO:Al. Il apparaît que, pour des concentrations de porteurs supérieures à 10^{20} cm^{-3} , le terme ΔE_g^N peut être exprimé par :

$$\Delta E_g^N = A n_e^{\frac{1}{3}} + B n_e^{\frac{1}{4}} + C n_e^{\frac{1}{2}} \quad IV-3$$

D'après Moysés Araújo [236], la relation ci-dessus s'applique à GaN de type n avec $A=23,7.10^{-9}$ eV.cm, $B=5,237.10^{-7}$ eV.cm^{3/4}, $C=22,2.10^{-12}$ eV.cm^{3/2} pour des concentration de porteurs jusqu'à 2×10^{19} cm⁻³, Yoshikawa *et al.* trouvent quant à eux une loi en $A * n^{1/3}$.

En accord avec Lu et al., [233] la largeur effective du gap dans GaN fortement dopé s'écrit alors :

$$E_g = E_{g0} + \Delta E_g^{BM} - \Delta E_g^N \quad IV-4$$

où ΔE_g^N est une quantité positive par convention, les termes étant donnés par les relations ci-dessus.

En XPEEM, nous mesurons l'énergie du maximum de la bande de valence par rapport à l'énergie de Fermi, qui s'exprime par :

$$E_{VBM} = E_F + E_{g0} - \Delta E_g^N \quad IV-5$$

L'énergie E_F correspond au terme ΔE_g^{BM} (Figure IV-38 b)), si bien que :

$$E_{VBM} = \Delta E_g^{BM} + E_{g0} - \Delta E_g^N \quad IV-6$$

Notre estimation de E_{VBM} à $4,0 \pm 0,1$ eV dans un fil de type A, conduit à $\Delta E_g^{BM} - \Delta E_g^N = 0,53 \pm 0,1$ eV. En considérant $\Delta E_g^{BM} = 0,5$ eV comme estimé par les mesures électriques, nous obtenons une valeur de ΔE_g^N très petite compte-tenu de l'incertitude de mesure. Ceci est qualitativement en accord avec des valeurs très faibles rapportées par Yoshikawa [235] pour la contribution ΔE_g^N dans GaN:Si en couche mince (de l'ordre de 50 meV sur la gamme 10^{18} - 2.10^{19} cm⁻³). Nos incertitudes expérimentales ne permettent cependant pas ce niveau de précision. Nous verrons toutefois avec l'étude des fils de type B que nous sommes sensibles à des *variations* de E_{VBM} d'un fil à l'autre.

D'autre part, notre étude près du niveau de Fermi révèle la présence de défauts électroniques avec une densité suffisamment importante pour que nous y soyons sensibles en photoémission. Ceux-ci sont l'indicateur d'une courbure de bande en surface, que nous allons tenter de mettre en lumière dans la suite.

IV.2.5.3 Effet du photovoltage de surface

Nous avons introduit dans le chapitre un le phénomène de courbure de bande apparaissant systématiquement en surface des semi-conducteurs dans des conditions usuelles d'étude.

La mise en évidence directe de la courbure de bande (B.B) est rendue possible par l'étude de l'effet du photovoltage de surface (S.P.V.) sur la modification des niveaux d'énergie électroniques. Grâce au rayonnement synchrotron, il est possible de moduler le flux de photons incidents, par trois méthodes différentes :

- La variation de l'énergie d'excitation : la source proprement dite du rayonnement synchrotron utilisé pour les mesures, i.e., l'onduleur, produit un rayonnement dont le flux varie avec l'énergie primaire. Cette caractéristique est donnée en Figure IV-39 pour la ligne Nanospectroscopy.

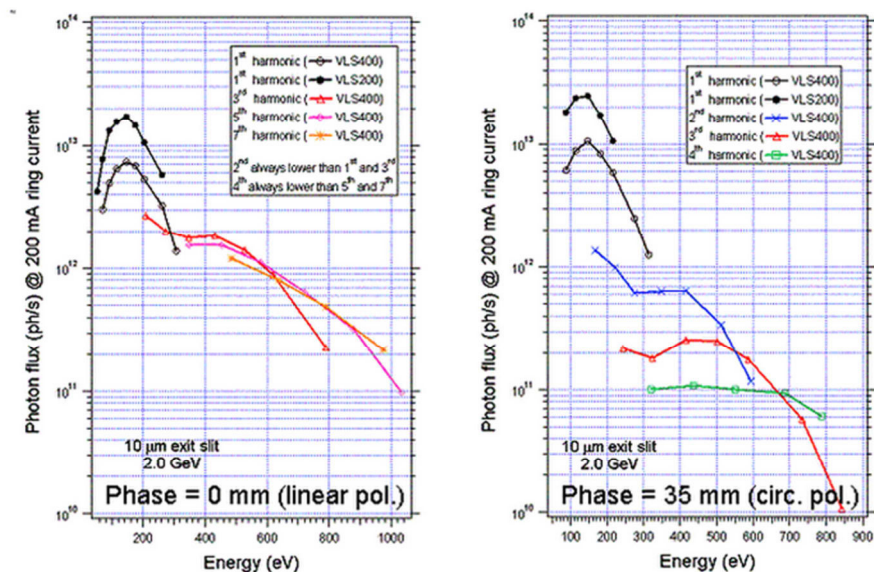


Figure IV-39 : Flux de photons, pour des configurations en polarisation linéaire et circulaire. Les valeurs sont données pour une valeur de courant dans l'anneau de 200 mA à 2,0 GeV. La fente de sortie ici de 10 μm offre la meilleure résolution énergétique. Ces valeurs doivent être multipliées par un facteur 0,5 (lié à la réflectivité des miroirs) pour obtenir le flux atteignant la surface de l'échantillon.

- L'hétérogénéité d'illumination dans le champ de vue : l'utilisation de queues du faisceau permet de fait de travailler dans des conditions de flux réduit.
- Grâce à une légère augmentation (ou diminution) de la largeur du gap de l'onduleur, on peut diminuer très efficacement le flux de photons émis par un harmonique principal suite à un décalage de la distribution en énergie émise sur la queue de cet harmonique ; cette opération ne modifie pas sensiblement l'énergie de photon le monochromateur est le principal filtre.

Dans la suite de l'étude, ainsi que dans l'étude présentée au Chapitre V, nous avons utilisé l'une ou l'autre de ces trois méthodes.

Conditions expérimentales

Des séries d'images au seuil de photoémission ont été enregistrées dans les mêmes conditions que celles précisées au paragraphe IV.2.5.2.

Pour l'analyse à $h\nu=161$ eV, nous avons modulé le flux en utilisant la 3^e méthode. Par la mesure du courant photoélectrique généré par une grille en or partiellement traversée par le faisceau, et située juste en amont de la chambre d'analyse, nous pouvons déterminer la variation relative de flux dans les différentes conditions d'illumination à 161 eV. Pour plus de clarté, nous avons normalisé à 1 le flux de photons le plus élevé.

Résultats et interprétations

La Figure IV-40 présente ainsi l'évolution du travail de sortie mesuré sur la partie n du fil pour trois conditions de flux à 161 eV. Nous observons que l'augmentation du flux de photons conduit à une diminution du travail de sortie local d'environ 500 meV. Nous avons vérifié sur d'autres zones d'intérêt de la partie n que cette baisse était de même amplitude le long du fil.

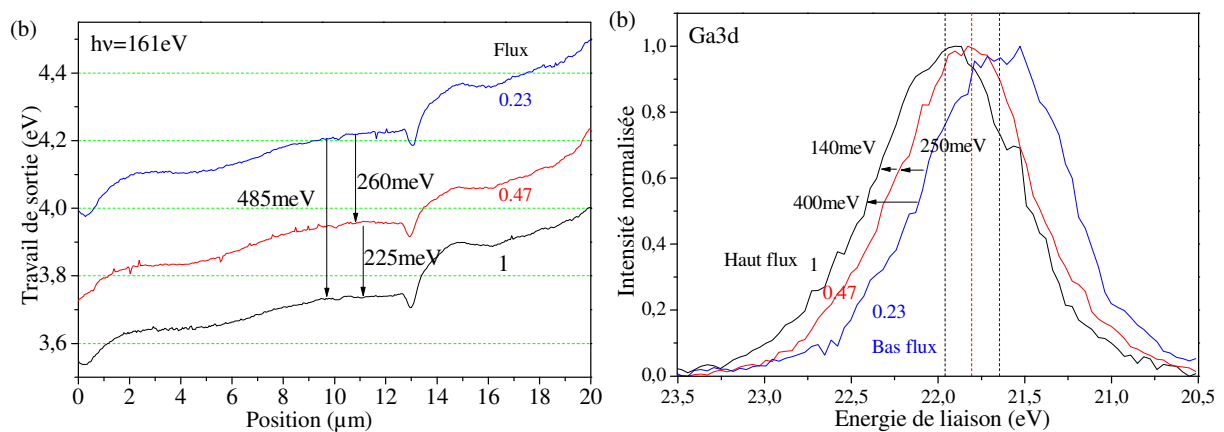


Figure IV-40 : a) Incidence de la variation du flux de photons incidents sur la valeur du travail de sortie. b) Spectre du Ga3d pris au niveau du centre du fil ($x=10\mu\text{m}$) sur une zone d'intérêt de $2\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$.

Tableau IV-4 : Travaux de sortie locaux et énergies de liaison de Ga3d en fonction du flux de photons incidents.

Flux normalisé à 161 eV	1	0.47	0.23
Travail de sortie local (eV)	3,73	3,95	4,21
E_L Ga3d (eV)	21,94	21,8	21,55

En Figure IV-40 (b), nous présentons les changements constatés sur l'énergie de liaison du pic Ga3d. On observe un décalage de 390 meV vers les hautes énergies de liaison ; ce dernier est, en valeur absolue, comparable à la variation du travail de sortie local.

Ces décalages rigides des énergies des niveaux électroniques quand l'illumination varie sont la preuve d'un effet de photovoltage de surface se produisant suite à une courbure de bande initiale en surface du fil. Nous donnons par la suite une interprétation qualitative et quantitative des résultats dans ce cadre.

- Interprétation qualitative :

Comme nous l'avons vu au Chapitre I, l'effet du photovoltage de surface a pour résultat de compenser la courbure de bandes. Ceci est illustré en Figure IV-41.

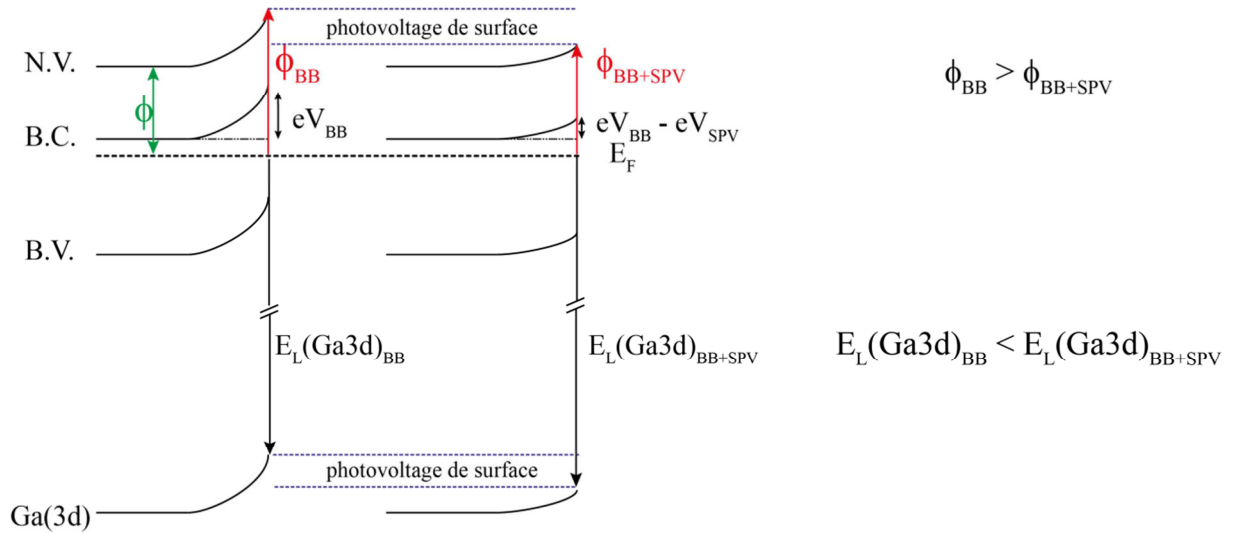


Figure IV-41 : Représentation schématique de l'influence du photovoltage de surface sur les valeurs du travail de sortie et de l'énergie de liaison du Ga3d. Le niveau de Fermi a été placé dans le gap pour plus de clarté.

Le schéma de bande de la Figure IV-41 permet d'expliquer de façon qualitative la variation dans un sens opposé, du travail de sortie local et de l'énergie de liaison Ga3d lorsque le flux de photons augmente : en effet, dans une situation de haut flux, l'effet du photo-voltage de surface (SPV) est prononcé ce qui a pour résultat de diminuer l'amplitude de la courbure de bande vers le haut à la surface du fil : cette situation est dénotée « BB+SPV » sur la Fig. IV-41.

A l'inverse, dans la situation, notée « BB », où le flux de photons incident est moins important, l'effet SPV est moindre et l'amplitude de la courbure de bande vers le haut, plus grande.

Comme l'énergie de liaison Ga3d et le travail de sortie local sont mesurés de part et d'autre du niveau de Fermi qui est par ailleurs, par définition pris pour référence, nous comprenons aisément que ces grandeurs varient en sens inverse quand la courbure de bande change.

Ainsi, on a :

$$\phi_{BB} > \phi_{BB+SPV} \quad IV-7$$

$$E_L(Ga3d)_{BB} < E_L(Ga3d)_{BB+SPV} \quad IV-8$$

- Interprétation quantitative :

Les résultats ci-dessus nous montrent que la courbure de bande en surface du fil de GaN dopé de type A est d'au moins 0,4 eV. Cette valeur est dans la gamme de celles rapportées dans la littérature : ainsi, Wu *et al.* [225] mesurent 0,75 eV sur une surface de GaN (0001)-(1x1) ; sur des empilements GaN/diélectriques haute permittivité [224] , Yang *et al.* déterminent une courbure de 0,3 eV ; sur des fils dopés Si, Sanford et al. [241] Rapportent une courbure de 0,2 eV, qui augmente à 0,5 eV après traitement plasma ; la plus haute valeur de courbure de bande est rapportée à 1 eV. [83, 153]

Toutefois, la question est de savoir si, en condition de flux maximal, nous nous trouvons en situation de bandes plates avec une courbure de bande qui s'annule. Pour le savoir, nous pouvons considérer la valeur du travail de sortie mesurée dans cette situation (3,65 eV), et la comparer avec ce qui est attendu pour le fil de type A : avec un niveau de Fermi placé 0,5 eV au-dessus du minimum de la bande de conduction d'après les mesures électriques, et une affinité électronique

pour GaN prise à 3,5 eV, nous devrions donc mesurer, si nous étions vraiment en conditions de bandes plates, un travail de sortie de :

$$\phi = E.A. - (E_{CBm} - E_F) = 3,5 - 0,5 = 3,0\text{eV} \quad IV-9$$

Nous avons donc un différentiel de 0,65 eV.

Nous pouvons également considérer l'énergie de liaison Ga3d mesurée en condition de flux maximal, qui s'écrit de façon générique (cf. Figure IV-41):

$$E_L(Ga3d)_{mes} = E_{L/VBM}(Ga3d) + |E_F - E_{VBM}| - (\Delta E_{BB} - \Delta E_{SPV}) \quad IV-10$$

où :

- $E_{L/VBM}(Ga3d)$ est l'énergie de liaison Ga3d prise par rapport au haut de la bande de valence, qui est une quantité connue dans la littérature : 18,2 eV d'après[242],
- $E_F - E_{VBM}$ est prise à la valeur mesurée dans des conditions de flux maximal lors de l'étude près du niveau de Fermi (voir paragraphe précédent), soit $4,0 \pm 0,1$ eV.
- $E_L(Ga3d)_{mes} = 21,4$ eV d'après nos mesures en conditions de flux maximal.

Nous avons donc :

$$21,4 = 18,2 + 4,0 - \Delta E_{BB} + \Delta E_{SPV} \quad IV-11$$

Soit :

$$\Delta E_{BB} - \Delta E_{SPV} = 0,8 \text{ eV} \quad IV-12$$

Ceci tendrait à montrer que la courbure de bande initiale est plus importante que la limite basse des 0,4 eV estimée plus haut. Le différentiel de 0,8 eV est proche, compte tenu des incertitudes de mesures, de celui estimé à 0,65 eV par les mesures de travail de sortie local, et ceci par une méthode totalement indépendante.

En conclusion, nous ne sommes pas en condition de bande plate dans des conditions d'illumination caractérisées par un flux maximal. Il subsiste un décalage résiduel en énergie, que nous pouvons expliquer de deux manières :

- Soit une courbure de bande résiduelle d'au moins 0,4 eV ; ceci porterait la courbure de bande totale à presque 1 eV, valeur déjà rapportée dans la littérature [83, 153].
- Soit un autre effet provoquant un décalage en énergie supplémentaire et systématique, comme un dipôle en surface.

Nous ne pouvons exclure que la réalité reflète une coexistence de ces deux effets.

IV.2.5.4 Synthèse des résultats obtenus sur le fil A

Le microfil de GaN : Si de type A que nous avons caractérisé présente un travail de sortie minimum de 3,65 eV, comme nous l'avons vu les valeurs attendues apportées par les mesures électriques placent le travail de sortie 1eV plus bas.

Le spectre du silicium présente une hétérogénéité de composition chimique axiale et radiale. La présence d'un pic de silicium élémentaire indique la présence d'un silicium ségrégué ou en substitution de l'azote.

Enfin l'azote présente deux composantes possédant une dépendance radiale. Le comportement correspond à l'augmentation de lacune d'azote au sein du matériau en volume cohérent avec l'augmentation du pic silicium Si^0 .

IV.2.6 Etude du fil B

IV.2.6.1 Travail de sortie local

La Figure IV-43 présente le travail de sortie du fil B pour des conditions de bas flux. Les conditions d'acquisition sont identiques aux conditions d'acquisition des séries d'images au seuil de photoémission du fil A-2 (Figure IV-42). Comme on peut le voir sur la figure suivante nous observons bien deux zones ayant des travaux de sortie bien distincts.

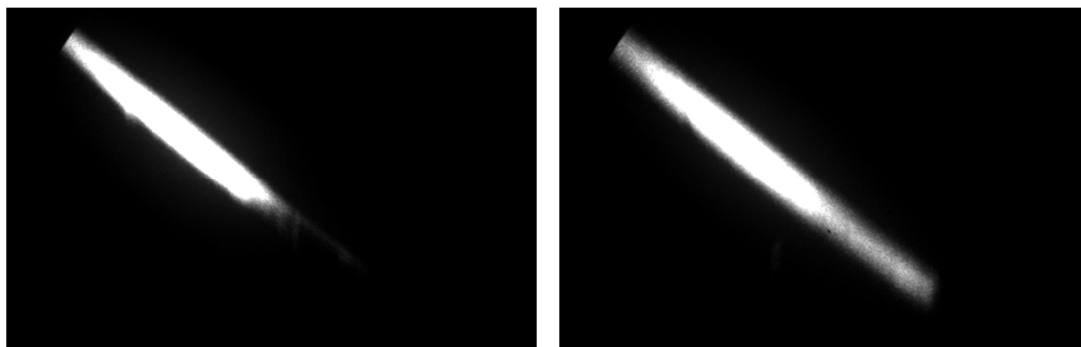


Figure IV-42 : Image XPEEM filtrée du microfil de gallium à $E-E_F=4,2$ eV (gauche) et $E-E_F=4,65$ eV (droite)

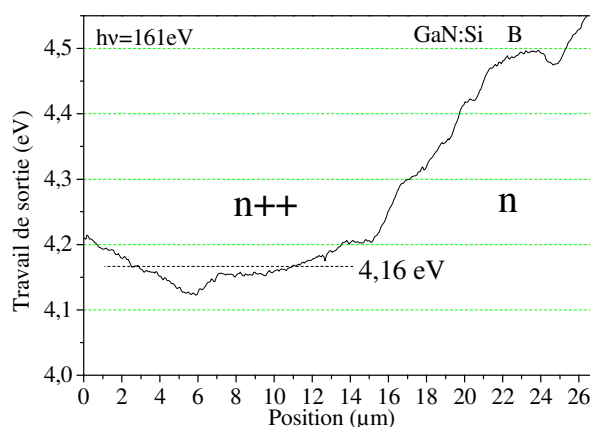


Figure IV-43 : Profil de travail de sortie du fil B sous illumination synchrotron à $h\nu=161$ eV.

Le travail de sortie du fil B se situe entre 4,1 eV et 4,5 eV. L'évolution de ce travail de sortie est la preuve d'un gradient de dopage de moins en moins n. D'un point de vue quantitatif, si l'on considère les valeurs de concentration de porteurs de charges ($2,6 \cdot 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$) déterminées sur les microfils de gallium par les mesures électriques effectuées par le DOPT ([17]), le niveau de Fermi du GaN : Si devrait se situer 500 meV au-dessus de la bande de conduction (approximation des hautes densités de porteurs) soit aux environs de 2,6 eV sous le niveau du vide. Ces valeurs sont éloignées des travaux de sortie que l'on obtient supérieurs à 4 eV.

Les mesures électriques sont cependant des mesures physiques prenant en compte la réponse électronique du matériau dans son volume. Les mesures de travail de sortie quant à elles sont des mesures d'extrêmes surfaces influencées par les états de surface et les conditions de mesure.

IV.2.6.2 Etude des niveaux de cœur

Les différentes conditions expérimentales, pour les mesures et l'acquisition des données XPEEM sur le fil B sont identiques à celles du fil A-1 en termes de résolution énergétique et de résolution spatiale.

IV.2.6.2.1 Niveau de cœur Ga3d

Nous avons fait une analyse des spectres Ga 3d similaire à la précédente : il apparaît que les spectres Ga3d du fil de type B (dont l'un d'eux est montré en Figure IV-44 pour la partie n++ du fil) ont une allure similaire à celle des spectres du fil de type A. La seule différence notable concerne l'énergie de liaison mesurée, dans les mêmes conditions d'illumination (soit 161 eV, flux réduit), qui est déterminée à $21,8 \pm 0,1$ eV. Cette valeur présente un écart de +0,9 eV comparé au fil de type A. Nous pouvons donc faire l'hypothèse que la courbure de bande en surface est différente sur ce fil. Nous nous attendons de plus à ce que l'énergie de liaison mesurée dépende aussi de la concentration de dopants n actifs, qui apparaît, d'après les mesures Auger (IV.2.3.2 p.115), plus faible que pour le fil A. L'étude des spectres Si2p va cependant préciser les formes d'incorporation du silicium et le type de dopage qu'elles sous-tendent.

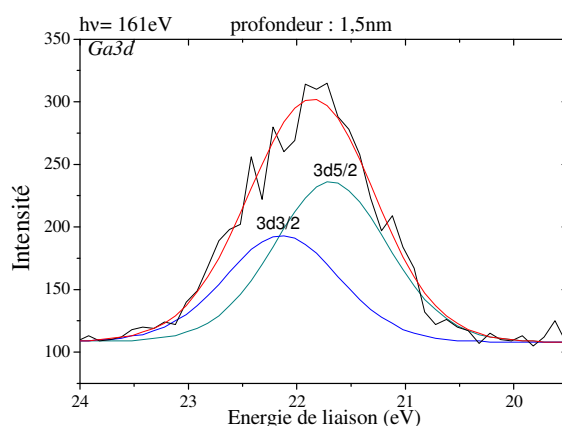


Figure IV-44 : Microspectre Ga3d à $h\nu=161$ eV dans la zone n++ et déconvolution à l'aide d'une composante à 60% lorentzienne (s.o.s. : 0,45 eV)

IV.2.6.2.2 Niveau de cœur Si2p

Les spectres Si2p ont été obtenus à partir de série d'images enregistrées dans les mêmes conditions que pour le fil de type A, avec une résolution énergétique de 220 meV à 161 eV et 440 meV à 506 eV. Ils sont présentés pour 2 zones représentatives des parties n++ et n en Figure IV-45.

Nous retrouvons sur les spectres les trois états chimiques du silicium observés sur le fil de type A : un état élémentaire, un état oxydé, et un état dont le déplacement chimique intermédiaire est interprété comme un nitrure de silicium. A basse énergie de photon, le spectre de silicium présente deux composantes, l'une de silicium élémentaire et l'autre de silicium oxydé comme observé précédemment sur le fil de type A. Aux deux énergies nous pouvons distinguer la présence du pic Si^0 . A 506 eV, cette composante présente une claire dépendance axiale, avec une intensité relative par rapport à la composante d'oxyde plus importante sur la partie n. De façon plus importante, nous notons que sur la partie n++, à 3 nm de profondeur d'analyse, l'intensité relative de la composante de silicium élémentaire (atomes Si_N) comparée à celle des états oxydés est très sensiblement diminuée comparé au fil de type A.

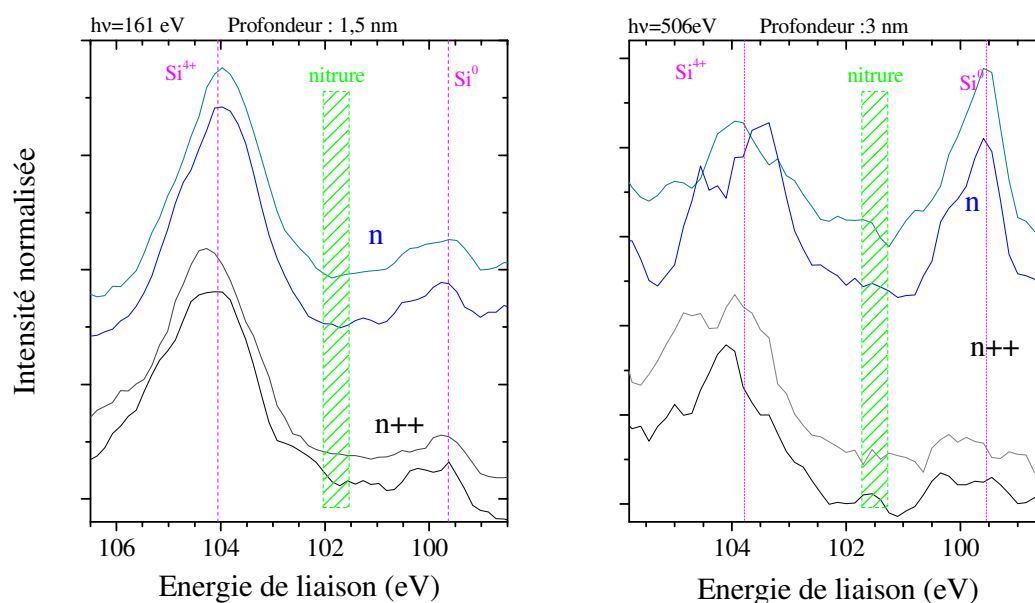


Figure IV-45 : Spectres localisés du Si2p au niveau des zones n++ et n du fil GaN de type B et ce pour deux énergies de photons différentes (161 eV et 506 eV) correspondant à 1,5 nm et 3 nm de profondeur d'information.

En conclusion, l'incorporation du silicium dans le fil de type B présente, comme sur l'échantillon précédent, une double dépendance à la fois axiale et radiale. La composition chimique de surface est qualitativement similaire, mais la proportion des différents états chimiques semble varier sensiblement. En particulier, l'incorporation du silicium sous la forme Si_N semble moins favorisée.

IV.2.6.2.3 Niveau de cœur N1s

Conditions expérimentales

- Ligne synchrotron
 - Excitation : 506 eV / 825 eV
 - Fente de sortie : 30 μm
 - Pouvoir résolvant: 3800 / 2900
 - Largeur spectrale ΔE_ph (F.S. : 10 μm): 133 meV / 285 meV
- Ouverture de contraste : 150 μm / 500 μm (résolution latérale le long du fil: 150/500 nm)
- Double analyseur :
 - Fente d'entrée : 1 mm
 - Energie de passage : 50 eV
 - Résolution énergétique $\Delta E_\text{Analyseur}$: 195 meV
- Résolution énergétique totale. $\Delta E_\text{tot} = (\Delta E_\text{ph}^2 + \Delta E_\text{Analyseur}^2)^{1/2}$; 440 meV / 875 meV
- Détection : Tension de la MCP= 925 V
- Acquisition :
 - plage en énergie E_L : [401,9 ; 396,4] eV / [105,9 ; 100,9] + [100,9 ; 97,9] eV
 - pas entre deux images consécutives : 150 meV
 - Temps : 20 s / 90 s

Résultats

Les spectres N1s sur les parties n++ et n du fil sont représentés en Figure IV-46 à deux énergies de photons différentes permettant de faire varier la profondeur sondée. L'allure générale observée sur le fil de type A se retrouve ici, avec deux états de liaisons à 398,9 et 399,7 eV.

Comme pour le fil A, la composante principale à 399.7 eV est attribuée, d'après l'écartement moyen de 377,4 eV des pics N1s et Ga3d déterminé d'après plusieurs études, aux liaisons N-Ga dans GaN. La composante secondaire est attribuée aux défauts associés à l'azote en surface du fil.

Ce qui change, par rapport au fil A, c'est l'évolution du spectre avec la profondeur sondée: on assiste en effet à 825 eV à une forte diminution (de 40 à 23%) de l'intensité relative de la composante de défauts, comparé au cas à 506 eV. Ceci témoigne d'une hétérogénéité en profondeur marquée des états de liaison de l'azote associés aux défauts, alors que pour le fil de type A, nous avons observé au contraire une quasi-uniformité en profondeur.

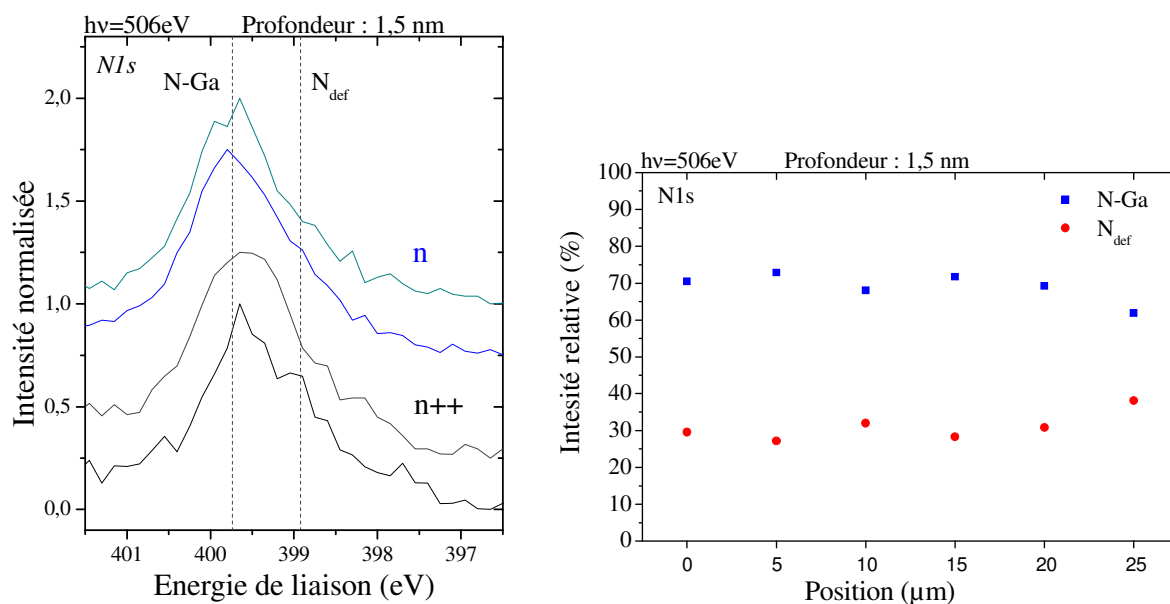


Figure IV-46 : Spectre N1s des différentes zones n^{++} et n du fil B et intensités relatives des deux composantes suivant la position longitudinale de la zone d'intérêt.

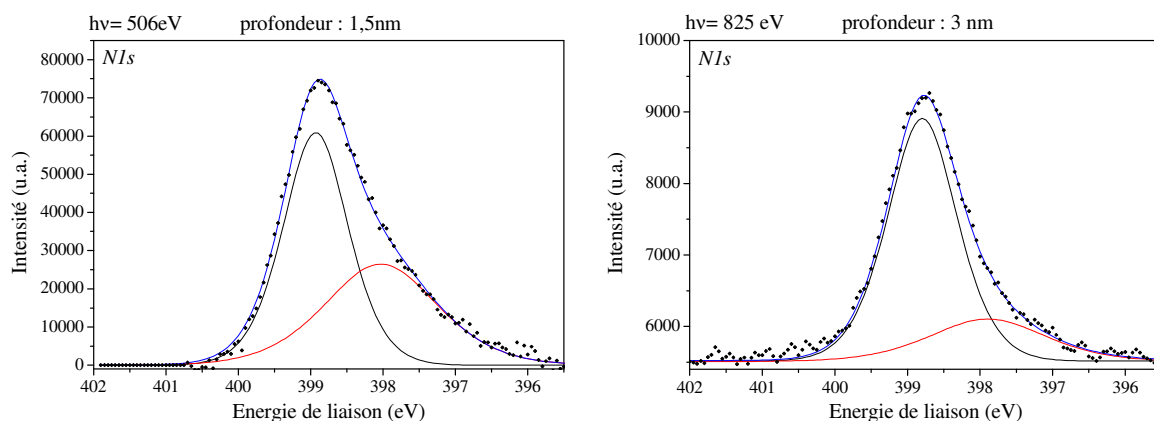


Figure IV-47 : Déconvolution des micro-spectres N1s à 1,5 nm et 3 nm de profondeur sur la partie n^{++} du fil B.

IV.2.6.3 Etude au voisinage du niveau de Fermi

Nous avons travaillé pour le fil de type B de la même façon que le cas précédent. Nous présentons ici les résultats obtenus à une énergie de photons de 161 eV dans des conditions de flux maximal.

L'étude au voisinage du niveau de Fermi pour le fil de type B présente, de façon similaire au fil de type A une densité d'états occupés dans le gap, comme nous pouvons le voir sur le spectre de la Figure IV-48. Comme observé sur le fil de type A, la densité d'état dans le gap est plus importante dans la partie n que dans la partie n++.

D'autre part, nous pouvons, de la même manière que le cas précédent, estimer l'énergie E_{VBM} . Celle-ci est trouvée sensiblement plus faible que le fil de type B : $E_{VBM} = 3,6 \pm 0,1$ eV. Cet écart est le signe de propriétés électroniques différentes. Malheureusement, au moment de l'écriture de ce manuscrit, les données issues de mesures électriques sur un fil de type B individuel ne sont pas disponibles. Nous ne pouvons donc pas discuter plus avant cette valeur comme pour le cas précédent. Nous mentionnons toutefois au moins deux hypothèses pour expliquer cette valeur différente de E_{VBM} :

- Une **incorporation plus faible** de silicium dans le fil (au moins en surface), qui aurait pour conséquence un remplissage moindre de la bande de conduction, occasionnant une diminution du terme ΔE_g^{BM} . Cette hypothèse est cohérente qualitativement avec les mesures de concentration atomique relative de Si faites en microscopie Auger, qui montrent en surface très peu de Si.
- Une **modification de la largeur du gap**, suite à des contraintes locales, des défauts ponctuels, et/ou des impuretés [231] d'une concentration sensiblement différente comparé au fil de type A. Encore une fois, cette hypothèse est en accord avec les mesures Auger qui montrent que l'écart à la stœchiométrie en surface pour le fil de type B est, dans la partie n++, différente comparé au fil de type A.

A l'image de la situation discutée pour le fil de type A, nous montrons néanmoins ici que le fil de type B présente des états électroniques dans le gap associés à des défauts, et qui laissent présager un effet à la surface en terme de courbure de bande.

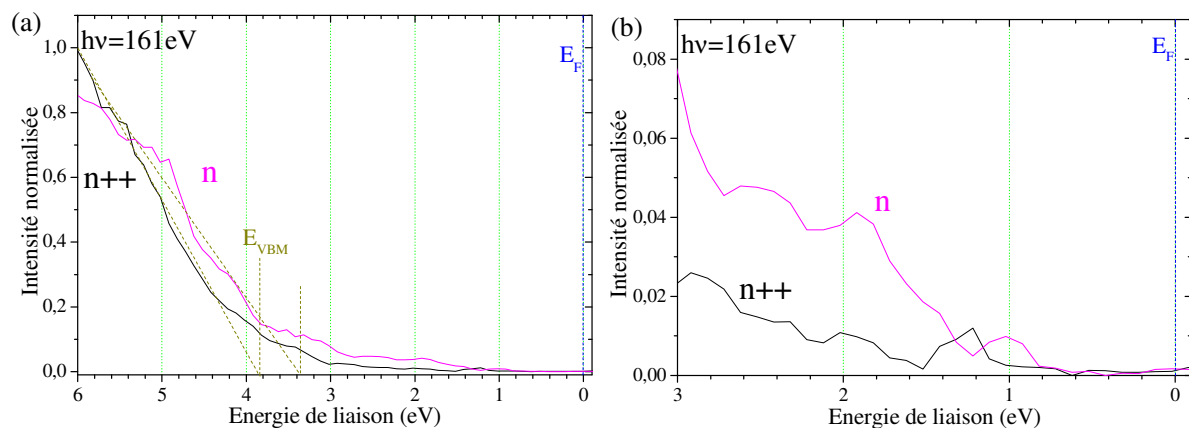


Figure IV-48 : Microspectre de photoémission des états électroniques au voisinage du niveau de Fermi sur les zones n++ et n de l'échantillon B.

IV.2.6.4 Effet du photovoltage de surface.

Pour l'étude plus précise de la courbure de bande, nous nous sommes, ici encore, intéressés à une modification de cette dernière par l'effet du photovoltage de surface suite à une illumination variable dans le champ du vue du microscope.

Pour ce faire, nous avons modulé le flux de photons incident par un changement de largeur du gap de l'onduleur de la ligne de lumière Nanospectroscopy, comme expliqué au paragraphe IV.2.5.3.. Nous avons pu ainsi diminuer, à l'énergie $h\nu=161$ eV, le flux nominal de la ligne d'un facteur 10.

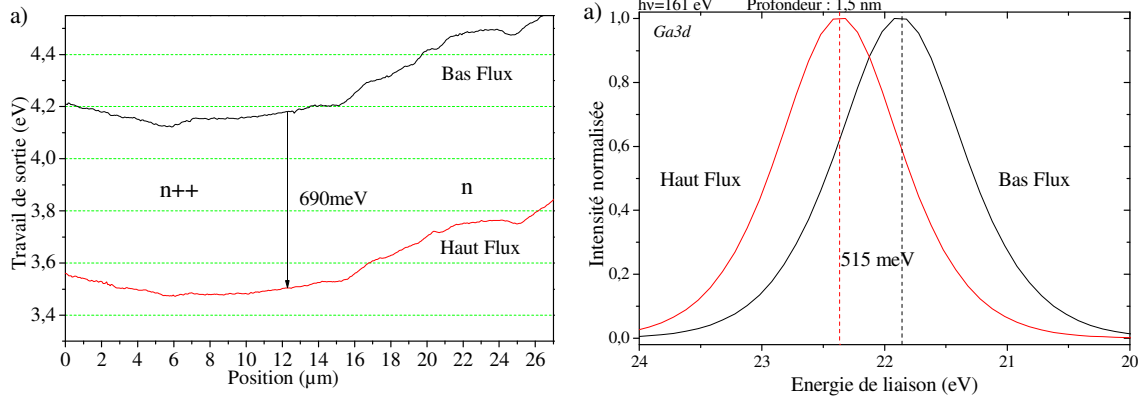


Figure IV-49 : a) Influence de la densité de flux de photons incidents sur le travail de sortie le long du fil. b) Energie de liaison du Ga3d en fonction de ces mêmes conditions de flux.

En Figure IV-49(a) nous présentons les profils de travail de sortie local obtenus sur le fil de type B aux deux conditions extrêmes d'illumination. On observe de nouveau une diminution du travail de sortie local quand on passe d'une illumination bas flux à une illumination haut flux, le flux incident étant augmenté d'un facteur 10. Cette diminution s'élève à 690 meV, avec une valeur minimale pour le travail de sortie local mesurée sur la partie n++ du fil à 3,5 eV. Cette valeur est proche de l'affinité électronique du GaN.

En Figure IV-49 (b), nous présentons les décalages énergétiques correspondants observés sur l'énergie de liaison Ga3d dans la partie n++ du fil. L'énergie de liaison mesurée augmente de 21,85 eV à 22,35 eV quand le flux de photons augmente.

Nous observons donc, pour le fil de type B, le même comportement que sur le fil de type A, avec une évolution opposée du travail de sortie local et de l'énergie de liaison Ga3d quand le flux de photon augmente : ceci est le signe d'une compensation de la courbure des bandes en surface par effet de photovoltage comme expliqué en Figure IV-40.

Comme précédemment, nous pouvons examiner de façon quantitative les valeurs de l'énergie Ga3d en condition de flux maximal pour estimer l'importance de la courbure de bande résiduelle:

$$E_L(Ga3d)_{mes} = E_{L/VBM}(Ga3d) + |E_F - E_{VBM}| - (\Delta E_{BB} - \Delta E_{SPV}) \quad IV-13$$

Ce qui donne, compte-tenu des valeurs à notre disposition :

$$22,35 = 18,2 + 3,8 - (\Delta E_{BB} - \Delta E_{SPV}) \quad IV-14$$

$$(\Delta E_{BB} - \Delta E_{SPV}) = 0,35 eV \quad IV-15$$

Nous mettons donc en évidence une courbure de bande résiduelle en surface sensiblement plus faible pour le fil de type B comparé au fil de type A.

IV.2.7 Discussion

IV.2.7.1 Comparaison des mesures Auger et XPEEM

L'ensemble des résultats présentés précédemment montre essentiellement que les propriétés chimiques et électroniques de surface des fils de type A et B varient de manière sensible et mesurable d'un objet individuel à l'autre. Nous avons mis en lumière deux phénomènes inhérents aux fils étudiés :

- La complexité des états chimiques engagés par le silicium et l'azote, associé à une hétérogénéité en profondeur variable sur les premiers nm sous la surface,
- Une incorporation de silicium variable d'un fil à l'autre et également dépendant de la profondeur.

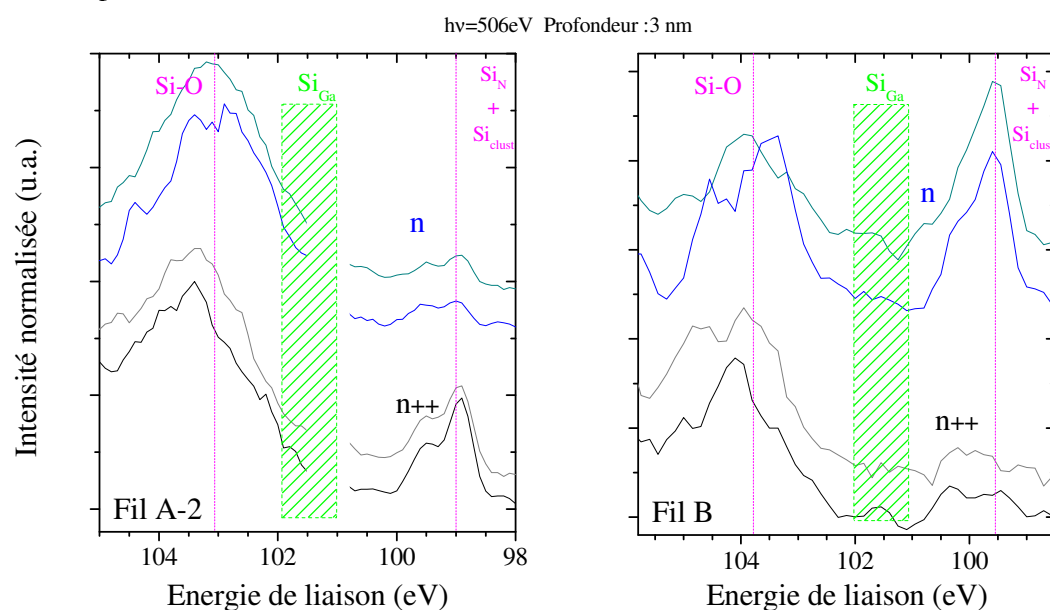


Figure IV-50 : Comparaison des micro-spectres $Si2p$ à $h\nu=506$ eV en fonction du type de fil regardé.

Pour aller plus loin, nous comparons un peu plus finement les résultats Auger et les mesures XPEEM, rassemblés pour la partie $n++$ dans le Tableau IV-5. Nous faisons notamment apparaître la contribution relative des différents états chimiques du Si, obtenus par ajustement des micro-spectres $Si2p$ présentés en Figure IV-50.

Tableau IV-5 : Résumé des concentrations relatives mesurées en Auger et intensité relative des différentes composantes du spectre $Si2p$ des deux fils suivant les différentes zones de dopages.

Mesures Auger					XPEEM		
		Ga/(N+Ga)	O/(O+Ga+N)	Si/(Si+Ga+N)	Si ₀ (clust+Si _N)	SiN (Si _{Ga})	O-Si
Fil A-2	$n++$	0,59	0,24	0,22	0,24	0,02	0,74
Fil A-2	n	0,60	0,24	0,11	0,05	0,04	0,91
Fil B	$n++$	0,51	0,21	<1%	0,11	0,01	0,88
Fil B	n	0,54	0,20	<1%	0,27	0,01	0,62

Nous mettons en évidence certaines corrélations. Sur le fil A, nous avons une forte concentration totale en Si mesurée par Auger qui est cohérent avec la présence de silicium en sites substitutionnels Ga (Si_{Ga}), attendus pour un dopage intentionnel de type n. Cette forte concentration en Si du fil A s'accorde également avec un effet probable de « clustering » caractérisé par les états Si^0 du silicium, très marqués sur les spectres $\text{Si}2p$ de la Figure IV-50.

Sur le fil B qui présente une concentration atomique de Si en surface au moins dix fois plus faible, ces états sont absents : le dopage n intentionnel sur le fil B est donc bien moindre que sur le fil A. Comme nous l'avons vu le fil A est plus riche en gallium ce qui tend à faciliter la substitution du gallium par le silicium (cf. Tableau IV-6).

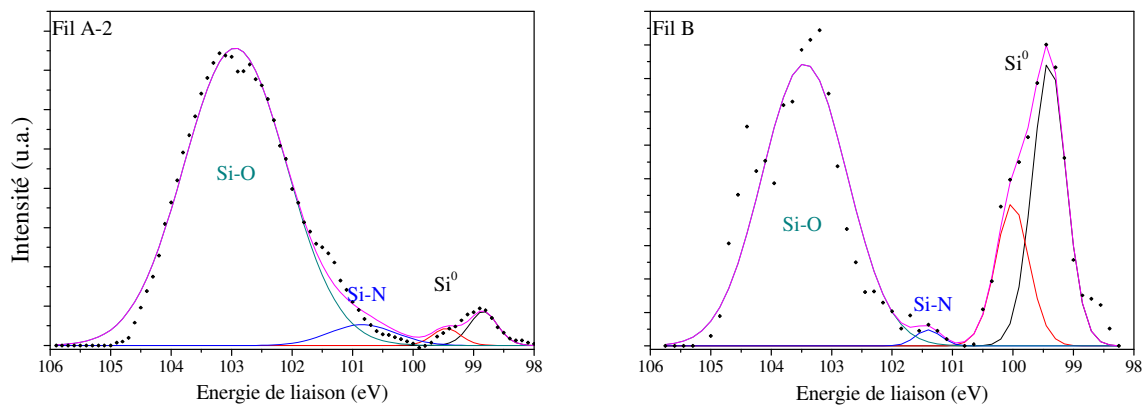


Figure IV-51 : Microspectres $\text{Si}2p$ déconvolués des zones n du fil A-2 et B à $h\nu=506$ eV. Pour les composantes Si-O et Si-N le s.o.s. n'a pas été pris en compte.

Tableau IV-6 : Energies de formation (en eV) calculées pour des impuretés substitutionnelles neutres dans des conditions de GaN riche en Ga ou riche en N [72].

Dopant	Ga-riche	N-riche
C_{Ga}	5,7	4,0
C_{N}	1,1	2,8
Si_{Ga}	0,9	1,4
Si_{N}	3,0	6,9

Au dopage n intentionnel s'ajoute un dopage non intentionnel, mettant en jeu soit les lacunes d'azote, soit l'oxygène en sites substitutionnels azote [243]. Là encore, des différences importantes sont constatées entre les deux fils. Nous remarquons que le taux d'oxygène, relativement à l'ensemble des éléments hors Si, est plus élevé sur le fil A, les lacunes d'azotes ne sont d'ailleurs observées que sur ce fil. Les niveaux accepteurs liés à l'oxygène sont peu profonds, donc prompts à contribuer activement (énergie d'activation $\text{O}_{\text{N}} \sim 2$ meV) au dopage n à température ambiante. On peut donc imaginer un dopage n non-intentionnel dû à l'oxygène plus important sur le fil A que sur le fil B. Pour ce qui est des lacunes d'azote, les fils de type A présentent une déficience en azote plus importante que les fils de type B. Ces lacunes possèdent une énergie d'activation faible dans des matériaux fortement dopés [244], mais néanmoins supérieure à celles calculées pour les substitutions de type O_{N} . Ces lacunes possèdent des énergies de formation plus basses que celle de possibles lacunes de gallium (Figure IV-52). La présence de lacunes mixtes $\text{V}_{\text{Ga}}\text{-V}_{\text{N}}^{(3-)}$ est par ailleurs plus favorable qu'une lacune V_{Ga} . On ne peut pas non

plus exclure la présence de carbone au sein du fil, comme nous pouvons le voir dans la Figure III-8 l'énergie de formation de la substitution d'un atome de carbone par un atome d'azote est de 1,1 eV soit proche de l'énergie de formation Si_{Ga} . Cette substitution a par ailleurs un rôle compensateur (diminution du comportement n), C étant un accepteur profond.

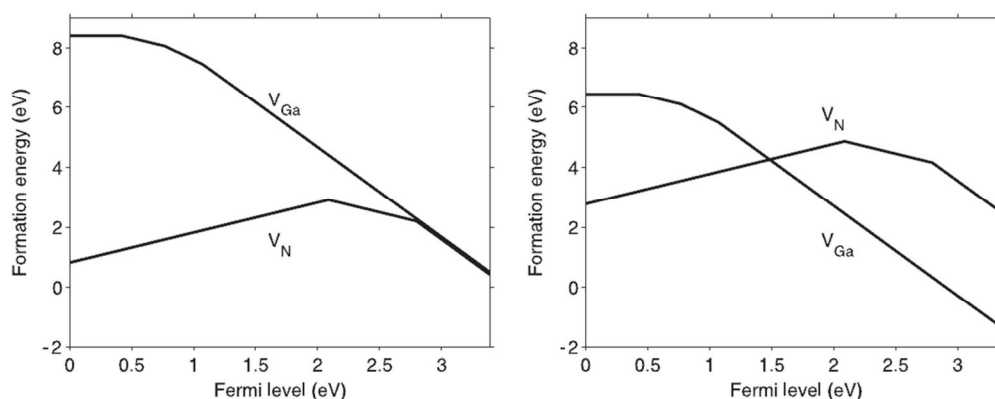


Figure IV-52 : Énergie de formation des lacunes d'azote V_N et de gallium V_{Ga} dans du GaN riche en gallium (gauche) et riche en azote (droite) en fonction de la position du niveau de Fermi par rapport au maximum de la bande de valence [245]

Selon Xu *et al.* [246] enfin, la conductivité dans GaN massif est la conséquence d'une couche dégénérée au niveau de la surface du matériau. Ils appuient cette hypothèse par une étude SIMS de GaN dopé n, qui montre une déficience à la fois en azote et en gallium à la surface de leur matériau et la forte présence d'oxygène, de silicium et de carbone.

Conclusion

Il semble se dégager que le dopage intentionnel n est marqué sur le fil A mais très réduit sur le fil B pour lequel l'effet d'un dopage non intentionnel est important. Les contributions très différentes au dopage n constatées pour les deux types de fil peuvent être reliées à l'effet de band-filling mesuré par une énergie du haut de la bande de valence sensiblement plus élevée sur le fil de type B.

On met donc en lumière, en croisant les données XPEEM et Auger, des mécanismes de dopage très différents sur les fils de type A et de type B.

Les mesures spectromicroscopiques ne permettent toutefois pas de répondre à une question essentielle : l'incorporation de silicium est-elle uniforme dans le volume du fil, comme supposé par Tchoulfian *et al.* ? Y-a-t-il une incorporation préférentielle limitée à la surface des fils, qui signifierait, comme nos résultats le montrent, que la surface joue un rôle important dans la détermination des propriétés mesurées ?

Pour répondre à cette question, nous avons réalisé des mesures complémentaires par deux techniques différentes d'analyse sur fils clivés : le ToF-SIMS et l'imagerie Auger haute-résolution.

IV.2.7.2 Mesures par nano-sonde Auger sur fils clivés

La concentration de porteurs déterminée par Tchoulfian *et al.* à partir de leurs mesures électriques part de l'hypothèse d'un dopage homogène en profondeur des fils de GaN. Les mesures XPEEM mettent en lumière une hétérogénéité chimique en profondeur du Si, tandis que les mesures Auger préliminaires ne donnent accès qu'à la surface des fils.

Pour aller plus loin, nous avons effectué des analyses Auger complémentaires sur des microfils de GaN clivés selon l'axe c. Le clivage est effectué manuellement (cf. chapitre 3). Les échantillons

sont ensuite placés sur la tranche dans un porte échantillon prévu à cet effet et insérés dans le bâti du PHI700Xi. Sur un échantillon de microfil à fort facteur de forme tel que celui présenté ci-après, le nombre de fils convenablement clivés est très faible ($<1\%$). Les structures que nous allons étudier dans cette partie sont des microfils de GaN dopés uniformément (C), des hétérostructures (D) à base de microfils de GaN ainsi que des microfils de type A.

IV.2.7.2.1 *Mesure sur fil individuel de type C clivé suivant l'axe c*

Conditions expérimentales

Un échantillon de fil C (dopage uniforme) a donc été clivé pour être étudié par nanosonde Auger. Ce type de fil possède un flux de silane 2,7 fois plus important que les fils A. Parmi la quantité de fils se trouvant au bord de l'échantillon seul quelques-uns présentaient un clivage intéressant. Le fil d'intérêt que nous avons étudié est un fil partiellement clivé. Le clivage a en effet pris fin vers les deux tiers de la hauteur du fil. Le fil voit donc son centre exposé jusqu'à cette hauteur, la surface du fil est ensuite observable.

Résultats et interprétations

Une cartographie élémentaire sur ce fil des différents éléments d'intérêt a été effectuée (Figure IV-53). Les différentes cartographies ne sont pas pondérées par les différents facteurs de sensibilité des éléments, ces cartographies nous permettent donc de conclure sur la distribution spatiale des éléments mais pas de comparer leur concentrations relatives au regard de l'intensité des signaux sur les images.

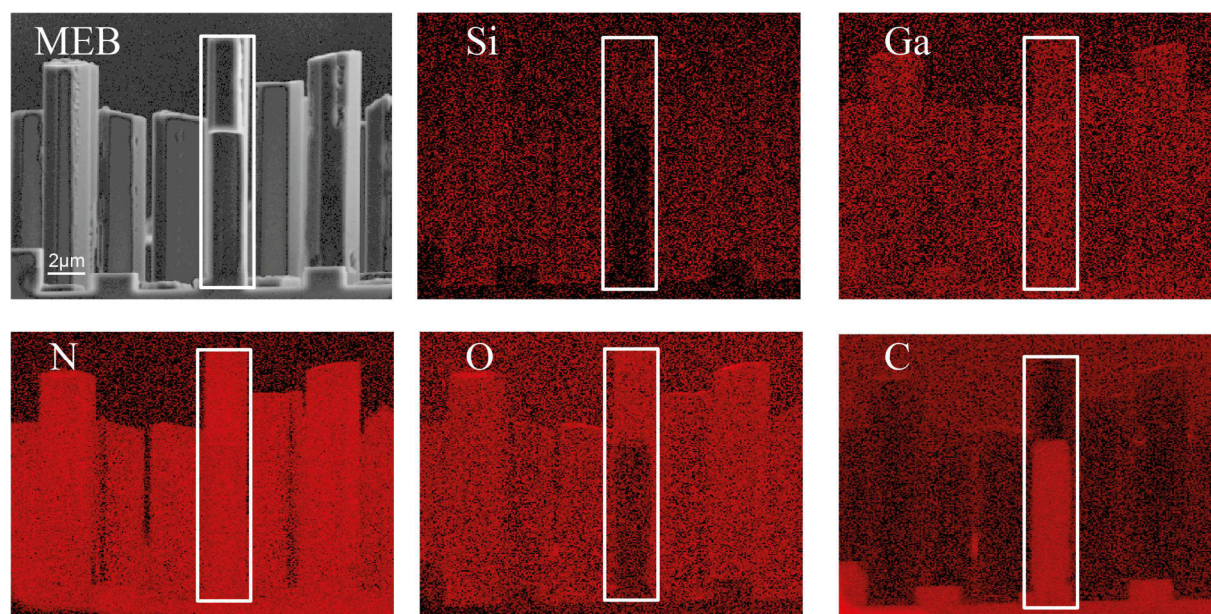


Figure IV-53 : Cartographies élémentaires sur le fil clivé C avant abrasion. Le cadre blanc représente la forme du fil. Le contraste des images

On distingue sur la cartographie du silicium un bruit de fond au niveau du cœur du fil (comparaison avec le substrat), tandis que la surface du fil en haut de ce dernier émet un léger signal. Les distributions en gallium et azote paraissent homogène sur l'ensemble du fil. Les concentrations en oxygène et en carbone quant à elles présentent des contrastes inversés. Le carbone se trouve préférentiellement sur les zones de nitrure de gallium exposées, cœur du fil et plan clivé du substrat. L'oxygène quant à lui se situe en majorité sur les surfaces des fils (haut du fil clivé et fils avoisinants).

Un profil longitudinal a été effectué par la suite après une courte abrasion (Ar^+ , 500 eV) d'une minute pour réduire la contamination de surface. Cette abrasion a été voulue légère pour ne pas attaquer la surface du fil trop en profondeur au risque de faire chuter la concentration en silicium ne connaissant pas l'épaisseur exact du gradient de silicium radial. Au cœur du fil on observe l'absence de silicium (Figure IV-54), ainsi qu'une très légère sous stœchiométrie en azote que l'on peut comparer au niveau du substrat.

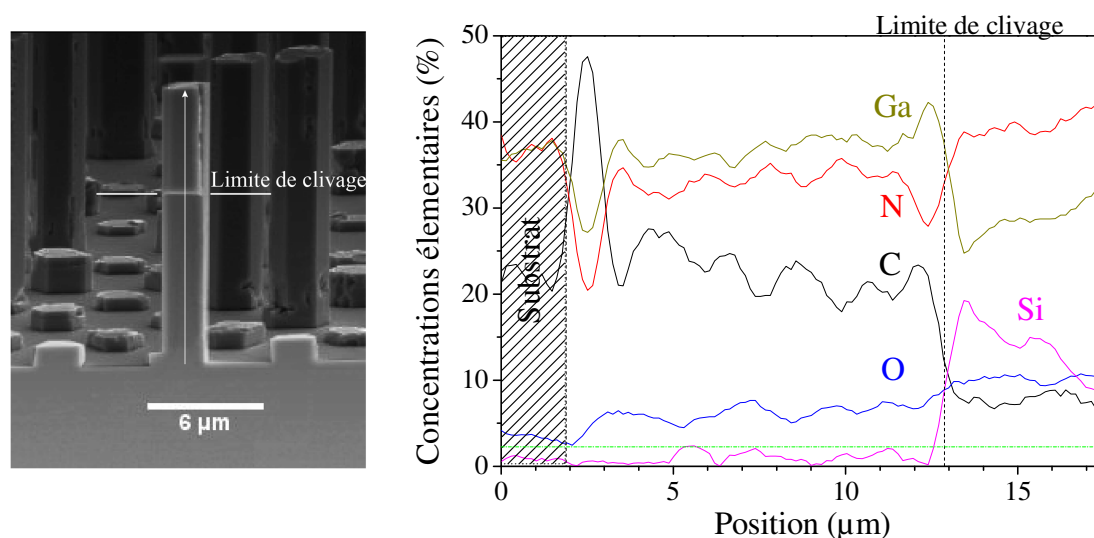


Figure IV-54 : Image MEB d'un fil clivé partiellement dans sa longueur et profil élémentaire longitudinal effectué au centre de ce fil représenté par la flèche blanche sur l'image MEB. En vert est représenté le seuil de sensibilité.

En surface du fil cependant ; on observe une forte sous stœchiométrie en gallium. Contraire aux résultats observés sur le fil A où la concentration de gallium est de 10% plus importante. Le taux de silicium de surface est très élevé, de l'ordre de la vingtaine de pourcent ici aussi.

Le comportement du carbone suit les observations faites sur les cartographies élémentaires, c'est à dire une plus forte concentration de carbone au niveau du cœur que de la surface extérieure du fil. L'oxygène cependant présente peu de variation.

IV.2.7.2.2 Mesure sur structure D individuelle clivée suivant l'axe c.

Pour obtenir des fils présentant un clivage complet et la jonction n^{++} -n nous avons dû étudier des hétéro-structures LED à base de microfils de GaN. Ces fils ont été soumis à des flux de silane lors de la croissance 50% plus faible que dans le cas des fils A pour la partie n^{++} et 90% plus faible dans la zone n. Les fils au sein de ces hétéro-structures possèdent des hauteurs relativement faibles (4 μm en moyenne) avec une forte distribution en hauteur. Sur ce type d'échantillon le clivage amène au clivage complet des fils de manière quasi systématique à condition que l'hétéro-structure se trouve dans le plan de clivage. Cet échantillon n'a pas été soumis à une abrasion argon préalable.

Le profil longitudinal a été effectué au centre du cœur du fil comme on peut le voir sur l'image MEB de la Figure IV-55. Ici encore le GaN est sous stœchiométrique en azote. Dans un rapport 60/40. Les différentes concentrations sont constantes le long du fil excepté le carbone légèrement plus important au niveau de la zone n^{++} .

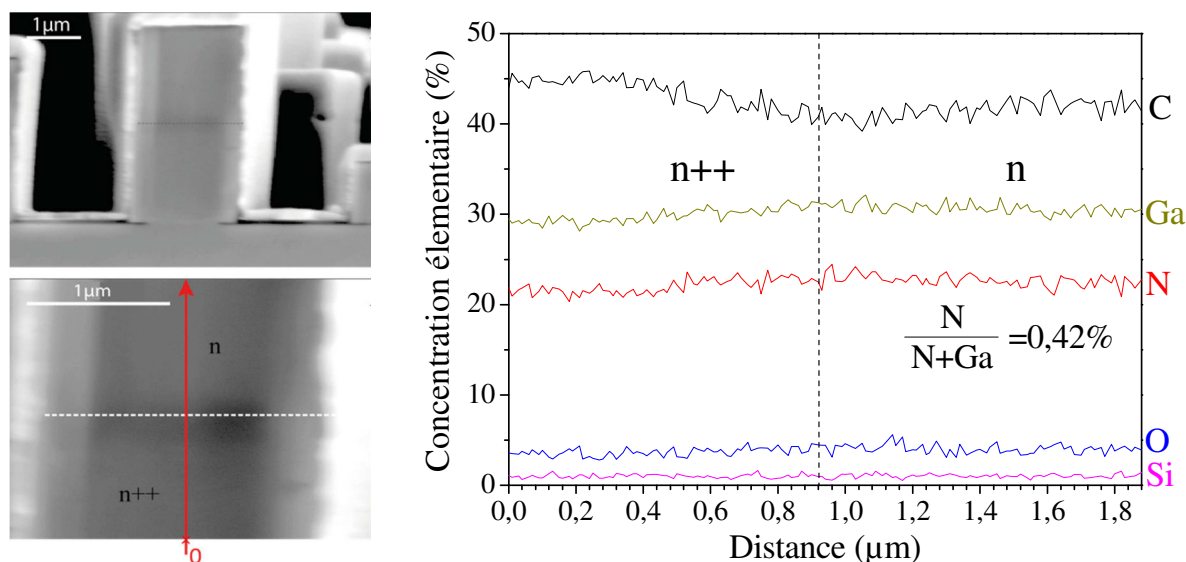


Figure IV-55 : Hétéro-structure à base de microfils de GaN clivée. Profil des concentrations élémentaires relatives le long de l'axe longitudinal.

La présence de silicium n'est ici pas détectée, la ligne du silicium correspond au bruit de fond après vérification avec les niveaux du substrat (non représentés ici). Il n'y a pas de différence sensible de signal entre les zones n++ et n sur ce fil, dans les deux cas le cœur du fil a un dopage inférieur au seuil de détection de l'Auger, environ 0,5% atomique.

IV.2.7.3 Mesures croisées Auger & ToF-SIMS de l'hétérogénéité radiale

L'étude des fils de GaN A a été effectuée par ToF-SIMS pour la vérification de l'hétérogénéité radiale. Ils ont été reportés sur I.T.O. par frottement. Cette distribution radiale a aussi été étudiée sur des hétéro-structures usinées par FIB.

Analyse sur fils A allongés

L'échantillon d'un centimètre carré sur lequel les fils sont reportés est introduit au sein du ToF-SIMS⁵. L'analyse est effectuée en polarité positive à l'aide d'ion Bismuth (Bi^+ à 25 keV), et l'abrasion est faite à l'aide d'ions oxygène (O_2^+ à 0,5 keV). La faible tension d'abrasion induit une épaisseur abrasée lors de chaque cycle inférieure au nanomètre. La Figure IV-56 présente les cartographies 2D de la somme des principaux ions d'intérêt ainsi que de la totalité des différents ions collectés. L'important signal observé sur la cartographie de Si^+ (flèche blanche sur la cartographie) s'explique par l'ombrage du faisceau d'abrasion par la morphologie du fil. L'abrasion n'ayant peu ou pas lieu sur la face ombragée, l'analyse se fait sur l'extrême surface où le silicium est concentré. Cet ombrage est aussi observable sur la cartographie de la somme des ions.

La cartographie Si^+ permet d'observer clairement la présence de deux zones de dopages distincts. Les zones n++ et n sont de longueurs similaires comme attendu. La cartographie du Ga^+ n'offre quant à elle pas de contraste entre ces deux zones.

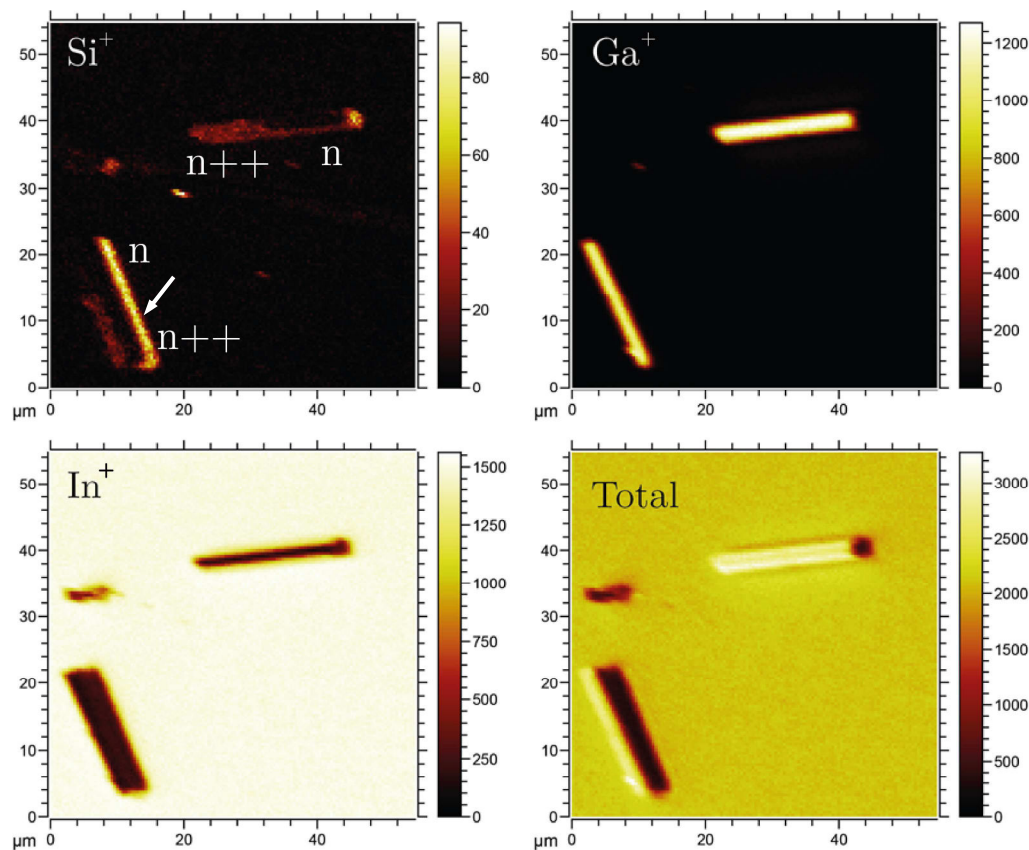


Figure IV-56 : Cartographie 2D des différents éléments obtenus par ToF-SIMS, silicium Si^+ , gallium Ga^+ , et indium In^+ . L'image du total correspond à la somme de l'ensemble des différents ions collectés. Le champ de vue est de $55 \times 55 \mu\text{m}^2$.

La Figure IV-57 représente une vue 3D de ces fils avec la profondeur symbolisée par l'axe z . On aperçoit une faible épaisseur de Silicium en surface (mis à part l'artefact de mesure présent sur le fil en bas à gauche). Les différentes parties de dopage sont clairement visibles. Ces différences de distribution sont mises en lumière sur les profils en profondeur des ions Ga^+ et Si^+ (cf. Figure IV-58).

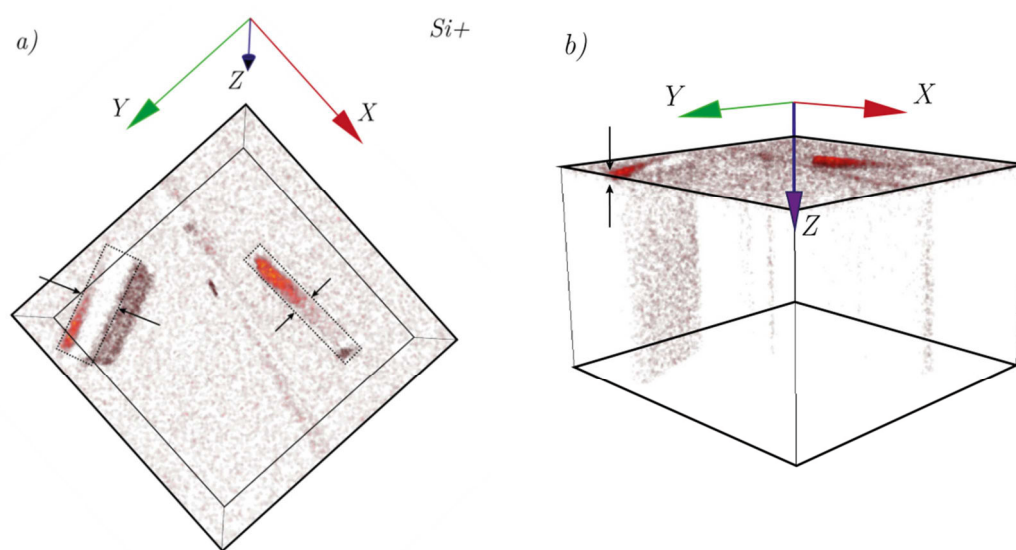


Figure IV-57 : Reconstruction tridimensionnelle de la distribution en silicium a) vue de dessus, b) vue latérale. L'axe z correspond au temps d'abrasion assimilable à une profondeur

L'intensité collectée sur les ions Ga^+ est supérieure au Si^+ , et ce, pour les deux zones n^{++} et n . L'intensité du signal des ions Si^+ dans la zone n^{++} est supérieure à celle de la zone n . La hausse des différents signaux au cours des deux premières secondes correspond à la décontamination de surface et à la stabilisation de la mesure.

La polarité positive de l'expérience ne permet malheureusement pas d'observer les ions carbones et oxygène ainsi que les ions azote. Néanmoins la présence d'ions Ga^+ dès les premières seconde d'abrasion nous indique que la surface du fil n'est pas composée d'une couche de nitrure de silicium, ou tout du moins pas d'une couche de nitrure de silicium continue.

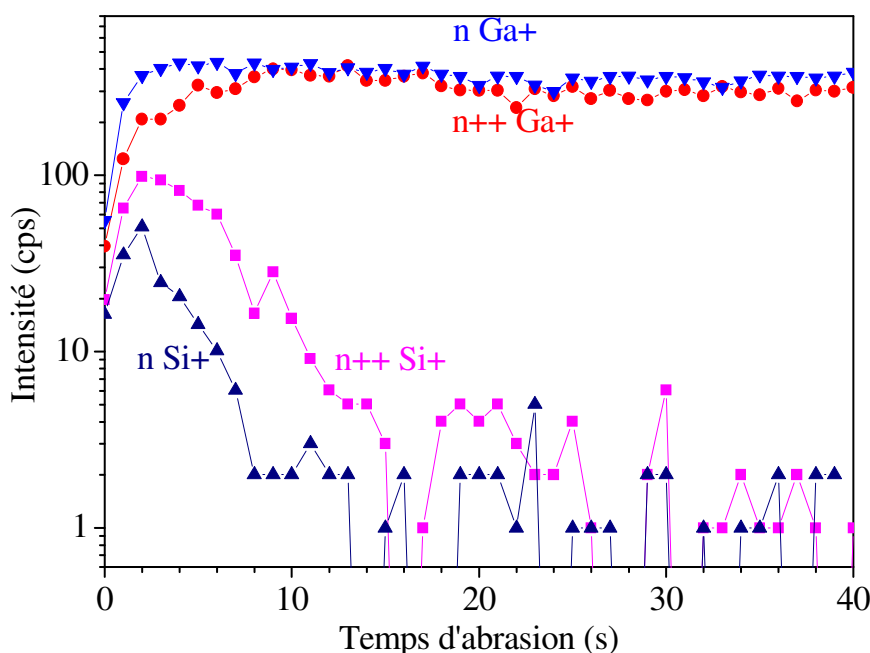


Figure IV-58 : Profilométrie ToF-SIMS sur les différentes zones d'un microfil de silicium de type A. Les préfixes n^{++} et n correspondent aux zones représentées sur la Figure IV-56.

Les analyses ToF-SIMS nous permettent de confirmer la présence de deux zones de dopages différents n^{++} et n . On observe un gradient radial de silicium dont le maximum se trouve au niveau de la surface. Enfin ce gradient ne se traduit pas par une couche de nitrure de silicium en surface, en raison de la présence de gallium en surface.

Analyse sur fils usinés

Les fils usinés par faisceau d'ions focalisé (FIB) (Figure IV-59) ont été analysés, à la fois en Auger et ToF-SIMS. Les concentrations relatives après abrasion de ce cœur de fil sont de 58% pour le gallium, 32% pour l'azote et 10% pour l'oxygène. Le rapport azote/gallium est ici encore favorable au gallium, le cœur du fil est largement déficitaire en azote. Le silicium n'a pas été détecté au centre du fil.

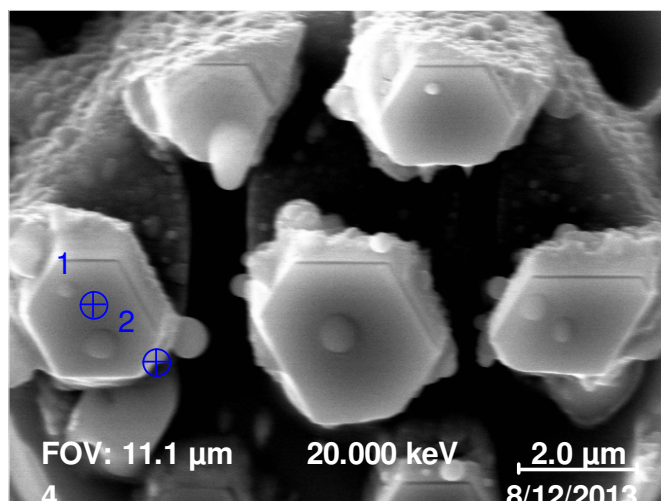


Figure IV-59 : Image MEB présentant des hétéro-structures de GaN usiné par FIB en vue de dessus dévoilant des sections de fil et zone d'analyse Auger.

La comparaison est possible entre Auger et ToF-SIMS comme nous pouvons le voir sur ces images Figure IV-60. La provenance du silicium en surface ne peut cependant pas être attribuée avec certitude à la ségrégation du silicium en surface, les différentes étapes de procédé conduisant à la fabrication de l'hétéro-structure pouvant être à l'origine de dépôt de silicium en surface des fils.

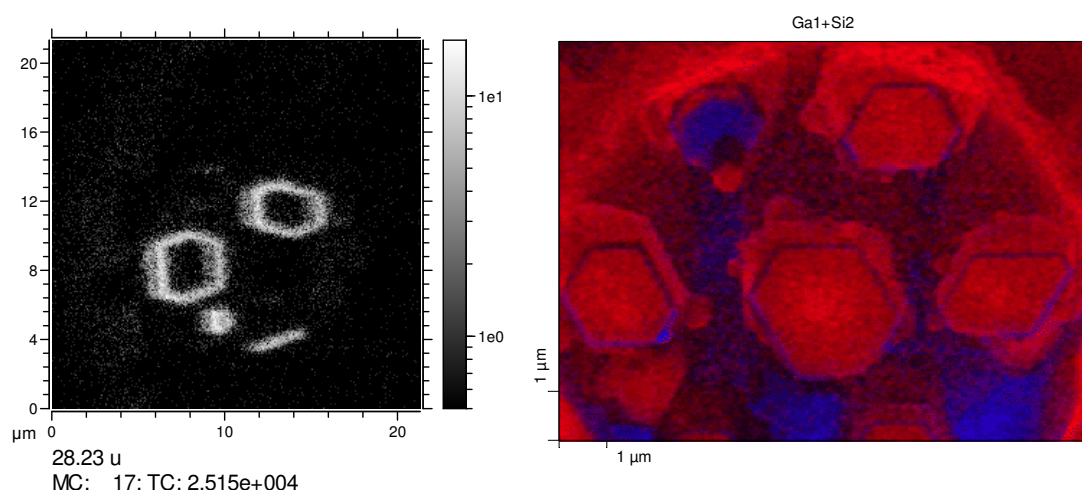


Figure IV-60 : Analyse croisée par (a) ToF-SIMS : cartographie du silicium et (b) imagerie Auger haute-résolution d'un fil tronçonné par FIB dans la partie n++ (en bleu le silicium, en rouge le gallium).

Ces différentes observations Auger confortent nos résultats sur la présence d'un gradient axial de silicium sur les différents fils synthétisés par MOCVD et ce pour différentes conditions de flux employés. Le cœur du fil est déficitaire en azote or les lacunes d'azote V_N participent au comportement n du GaN [214], V_N étant des donneurs simples. Cependant les énergies de formation élevées des lacunes d'azote dans le cas de GaN de type n contredisent cette hypothèse. Dans ces conditions le dopage en silicium et le dopage non intentionnel en oxygène expliquent le comportement n des fils. La présence de carbone au sein du matériau ne peut pas être différenciée de la contamination de carbone lié à l'expérience même. Le carbone est préférentiellement un substituant de l'azote et à ce titre joue le rôle d'accepteur.

Ces études ne permettent pas d'attribuer avec certitude la provenance du comportement n du microfil de gallium. La concurrence entre les différents éléments Si_{Ga} , O_{N} et C_{Ga} se traduit cependant par un excès de donneurs au vue du comportement n des fils.

IV.3 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons rapporté les résultats de deux études locales sur microfils individuels semi-conducteurs dopés de structure hexagonale : d'une part, les microfils de Si dopés p au bore pour applications photovoltaïques à haut rendement ; d'autre part, les microfils de GaN fortement dopés n (Si), au-dessus de la transition de Mott, et utilisés dans l'éclairage à l'état solide.

La cartographie du travail de sortie local de fils de Si:B par XPEEM avec excitation UV ou VUV de laboratoire permet de mettre clairement en évidence une hétérogénéité axiale reliée à un gradient intentionnel de taux de dopage. L'interprétation fine des valeurs obtenues se heurte cependant à certaines difficultés : la première est intrinsèque à la qualité cristalline de surface des facettes des microfils, dont l'examen par MEB révèle une rugosité de surface et un nombre important de facettes ; la seconde est due à la chimie de surface, qui montre la présence d'un oxyde résiduel. Nous avons également montré la sensibilité au choix de l'énergie d'excitation des valeurs de travail de sortie local mesurées : à basse énergie d'excitation (4.9 eV), la contribution des transitions directes près du niveau de Fermi, due aux états de surface conduit à très largement sous-estimer le travail de sortie, alors qu'à plus haute énergie d'excitation (21.2 eV), nous mesurons des valeurs cohérentes avec un comportement p . A l'issue de cette première étude, nous avons conclu qu'il était impératif de mettre en œuvre une approche plus rigoureuse et multi-techniques pour mieux appréhender le dopage de microfils individuels.

Nous avons mis en œuvre cette approche dans l'étude des microfils de GaN:Si présentant deux zones n aux taux de dopage différents (zone $n++$ et n). Nous avons conjointement mis en œuvre, sur deux fils élaborés dans des conditions sensiblement différentes, la SCM, la nano-sonde Auger et l'XPEEM à haute-résolution avec le rayonnement synchrotron.

La mesure SCM, menée sur un microfil correctement préparé, confirme le comportement n en surface et l'hétérogénéité axiale du dopage.

Nous avons montré l'importance de combiner la microscopie Auger et la spectromicroscopie haute-résolution du niveau de cœur Si2p pour mesurer l'incorporation en surface du Si et faire la part, suivant le fil étudié, entre dopage n intentionnel (Si en site substitutionnels Ga) et non-intentionnel (lacunes d'azote, oxygène en sites substitutionnels azote) : d'un fil à l'autre, à la fois le taux et les modes d'incorporation du silicium apparaissent ainsi très différents. L'exploitation de l'énergie d'excitation variable (de 160 à 825 eV) nous a permis des mesures à différentes profondeurs, pour constater notamment une hétérogénéité en profondeur (à l'échelle nanométrique) du dopage intentionnel, hétérogénéité qui dépend du type de fil étudié.

L'utilisation du rayonnement synchrotron a également permis d'appréhender en détails par XPEEM les propriétés électroniques de la surface des microfils, par l'étude des états près du niveau de Fermi et celle de la courbure de bande grâce à la mesure de l'effet de photovoltage de surface. La mesure du remplissage du bas de la bande de conduction, caractéristique d'un semi-conducteur dégénéré, semble ainsi pouvoir être corrélée qualitativement à l'incorporation variable du Si d'un fil à l'autre. La courbure de bande en surface résiduelle varie également très sensiblement (de 0.35 à 0.8 eV) suivant le fil étudié, expliquant les valeurs des énergies de liaisons Ga3d et des travaux de sortie mesurés.

Pour aller plus loin, nous avons voulu, par une démarche originale, étudier l'incorporation du silicium dans le volume des microfils de GaN, en travaillant sur microfils clivés suivant l'axe c ou

tronçonnés par FIB suivant un plan radial. En combinant le ToF-SIMS et l'imagerie Auger haute-résolution, nous avons pu prouver que l'incorporation du Si se limite à la surface des microfils.

Chapitre V : Etudes sur les nanofils de silicium dopé.

V.1 Contexte

V.1.1 Application

Les nanofils peuvent être employés dans de nombreux domaines comme nous l'avons vu dans le chapitre I. Grâce à leur compatibilité avec la technologie silicium actuelle et leur intégration possible dans de futurs dispositifs électroniques ces fils sont l'objet de nombreuses attentions. Les nanofils de silicium étudiés dans ce chapitre visent des applications de transistor à effet tunnel (NW-T-FET) ou encore de diode à effet tunnel (diode Esaki).

- Transistor à effet tunnel

Pour réduire la dissipation énergétique augmentant à chaque génération de nouveaux transistors, il est nécessaire de rechercher de nouvelles architectures et matériaux possédant des pentes sous le seuil très faibles permettant des utilisations à basse tension. Grâce à sa barrière de potentiel, le transistor à effet tunnel ne souffre pas d'effets de canaux courts, et ne possède pas de pente sous le seuil (caractéristique courant tension d'un MOSFET) limitée à 60 mV/dec ce qui en fait un bon candidat [247]. De plus cette technologie permet la création d'architectures 3D et de par sa synthèse de créer des structures dopées *in situ* et/ou possédant des architectures cœur coquille.

Une pente sous le seuil réduite permet d'opérer les transistors à plus basse tension (VDD) et d'améliorer les performances du circuit sans augmenter la puissance consommée au repos et donc diminuer la consommation générale.

Le T-FET repose sur une architecture p-i-n⁺ [248], ce transistor repose sur l'effet tunnel pour l'injection des porteurs dans le canal. Le diagramme de bandes pour cette structure sous polarisation inverse est schématisé sur la Figure V-1 a) dans l'état « off » et l'état « on » avec une tension négative appliquée sur la partie non dopée. La grille module la probabilité d'effet tunnel des électrons dans le canal permettant la réalisation d'une pente sous le seuil plus abrupte. Suivant cette architecture Björk *et al.* ont ainsi réalisé des transistors à effet tunnel possédant une pente sous le seuil de 800 mV/dec pour une épaisseur d'oxyde de 20 nm. [247]

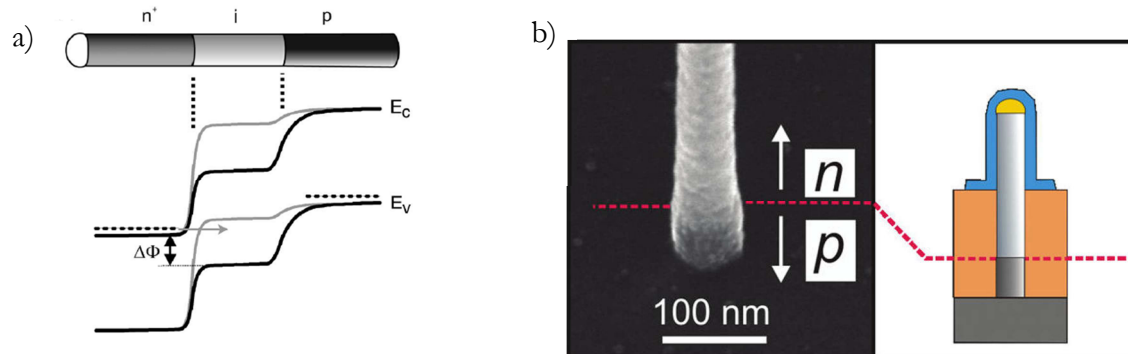


Figure V-1 : a) Structure schématique d'un transistor à nanofil à effet tunnel, en dessous son diagramme de bande pour deux tensions de grille différentes. La deuxième tension de grille (gris) permet le transfert par effet tunnel de la zone n⁺ au canal i. b) Image MEB d'un nanofil servant de base à la réalisation d'une diode Esaki et schéma simplifié de la structure réalisée avec l'isolant (Al₂O₃) en orange et le contact en bleu (Ti/Au) [249].

- Diode à effet tunnel

La diode Esaki est basée, de la même manière, sur l'effet tunnel pour l'établissement du courant. [249] Ces diodes servent de commutateur à haute fréquence. L'émergence de l'épitaxie par jet moléculaire a permis de fabriquer des diodes à effet tunnel avec des caractéristiques électriques meilleures que les diodes Esaki classiques qui étaient jusque-là de taille macroscopique. La qualité d'un dopant de type p convenable pouvant être incorporé au cœur du fil était jusque-là le principal frein au développement de cette technologie. Schmid *et al.* [249] ont ainsi réussi à réaliser des diodes à effet tunnel possédant une caractéristique électrique égale voire supérieure à celle d'une diode classique reposant sur un nanofil de 60 nm de diamètre.

Dans la perspective de réaliser ces dispositifs, il est nécessaire de synthétiser des nanofils possédant des jonctions de dopages abruptes p-n (diode) ou p-i-n (TFET). C'est dans cette optique que nous nous sommes intéressés aux propriétés de surface de nanofils de silicium dopé en XPEEM et en SCM/KFM.

V.1.2 Collaboration

Cette étude a été conduite en collaboration avec Franck Bassani et Priyanka Periwal du Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (CNRS) pour la fourniture des échantillons (croissance et report) ainsi que les analyses en champ proche SCM et KFM présentées dans ce chapitre.

Le LTM a développé une grande expérience de la croissance de nanofils de silicium par CVD-VLS. [250-252] Ces nanofils qui ont par la suite été intégrés dans des dispositifs de transistors à effet tunnel montrent des résultats prometteurs [251, 253]. Ils ont ainsi réalisé des dispositifs à nanofils de silicium présentant un canal semi-conducteur de type n possédant une pente sous le seuil de 145 meV/dec.

Ces technologies requièrent cependant la connaissance précise des taux de dopage effectifs, de la position de la jonction, de la largeur de la jonction, etc... . Une technique unique n'est pas à même d'apporter toutes ces caractéristiques à la fois, c'est pourquoi il est nécessaire d'employer différentes techniques complémentaires, rendant ainsi le besoin d'une collaboration naturel.

-
- Difficultés liées à la caractérisation de nanofils

Les nanofils possèdent une particularité morphologique les distinguant des microfils. Le diamètre des nanofils est un ordre de grandeur inférieur à celui des microfils. Ceci nécessite des outils de caractérisation possédant une résolution spatiale adaptée.

L'avantage de ces fils réside dans la hauteur du relief crée par le fil sur le substrat. A 100 nm de diamètre, le fil présente moins de difficultés pour les analyses en champ proche, la hauteur de marche étant grandement réduite. En photoémission ce diamètre proche de la résolution latérale du NanoESCA demande le durcissement des conditions de mesures et limite très fortement l'utilisation des sources de laboratoire.

- Corrélation technique/échantillons

L'observation de si petites structures est courante en champ proche cependant certaines précautions sont à prendre. Comme nous l'avons vu pour des structures de tailles plus importantes, l'utilisation du mode contact a pour effet de déplacer le fil lors du balayage. De la même manière, il est nécessaire de fixer le fil de Si à ses deux extrémités. Ceci est obtenu par évaporation de contacts métalliques.

La photoémission avec une résolution de 40 nm est adaptée au niveau de sa résolution latérale. La nature semi-conductrice des fils et du substrat correspond aux exigences de la mesure par photoémission mais aussi de la mesure SCM (présence d'oxyde natif) et KFM (substrat conducteur).

Dans le cadre de cette collaboration, nous nous sommes focalisés sur les nanofils à jonction p-n avec comme objectifs de localiser spatialement la jonction et, d'autre part, de mesurer la différence des travaux de sortie entre les parties dopées p et n.

V.2 Les nanofils de silicium

V.2.1 Description

V.2.1.1 Croissance Vapeur-Liquide-Solide

La croissance des fils est réalisée par la méthode VLS (vapeur liquide solide) dans un réacteur CVD assisté par catalyseur de nanoparticule d'or. Des gouttes de solution colloïdale de particules d'or d'un diamètre de 100 nm sont déposées par micropipette sur un substrat silicium (111). Le diamètre de ces particules détermine par la suite le diamètre des fils à croître.

Le processus de croissance des nanofils d'or est représenté en Figure V-2. Ce processus peut être décrit en trois étapes [254, 255]. Le précurseur en phase vapeur, ici le silane, diffuse jusqu'à la gouttelette de catalyseur (Au) et se décompose en atome/molécule de Si et dihydrogène. Dans un deuxième temps les atomes/molécules de silane diffusent à travers le catalyseur jusqu'à atteindre l'eutectique liquide-solide. Enfin les atomes/molécules de silicium en surnombre migrent vers la jonction gouttelette/substrat (puis gouttelette/fil) où ils adoptent la structure cristalline du solide permettant la croissance du fil.

Les gaz précurseurs employés pour la croissance des nanofils de silicium sont le silane (40 sccm) et l'acide chlorhydrique (100 sccm), à une température de 600°C et une pression de 3 Torr.

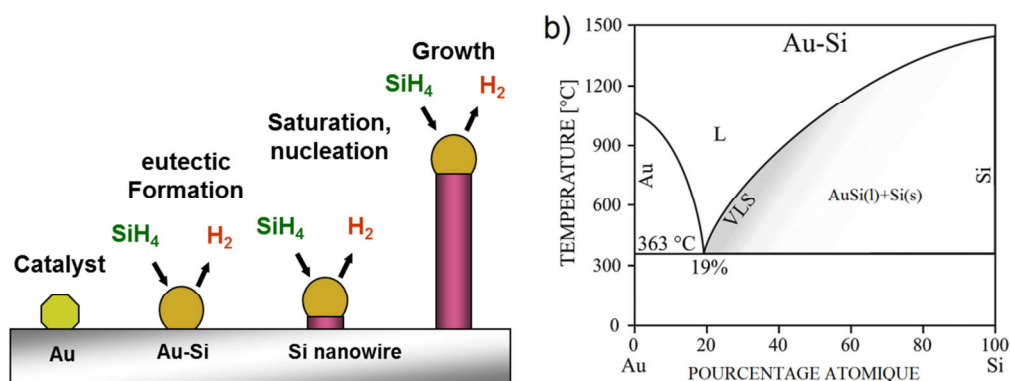


Figure V-2 : a) Schéma simplifié de croissance d'un nanofil de silicium par nucléation et saturation sur un catalyseur d'or. b) Diagramme de phase binaire du silicium et de l'or permettant de déterminer les conditions de croissance.

V.2.1.2 Nanofils à jonctions p-n

Durant la croissance du fil, il est possible d'ajouter différents précurseurs dans le but de doper le semi-conducteur. Dans notre cas, une jonction p-n est réalisée par l'ajout successif de deux précurseurs différents. Les nanofils de silicium étudiés possèdent alors une longueur de 10 μm pour un diamètre d'une centaine de nanomètres. Ces fils possèdent une jonction p-n à peu près à mi-longueur, ils possèdent un dopage p à la base (bore) et n dans leur partie supérieure (phosphore).

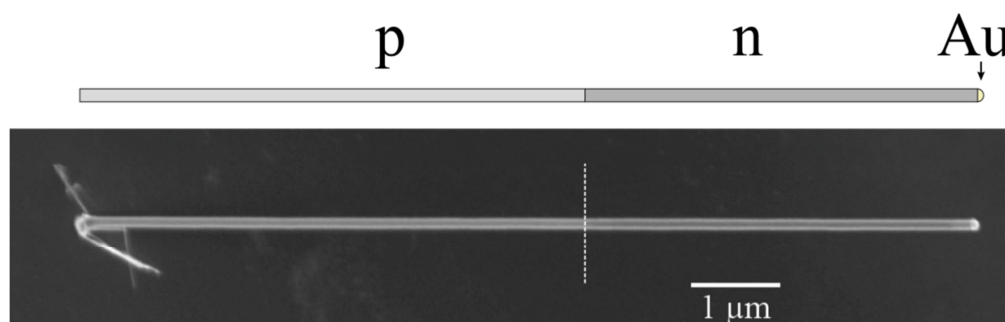


Figure V-3 : Représentation schématique et image MEB d'un nanofil de silicium possédant un dopage hétérogène p-n déposé sur silicium dopé. On peut apercevoir la goutte d'or silicium à l'extrémité du fil.

Le dopage de type p du fil est réalisé par ajout de diborane (B_2H_6) en début de croissance remplacé à mi croissance, par la phosphine pour le dopage n. Les rapports de flux de diborane sur silane et phosphine sur silane prédisent des taux de dopages de l'ordre de $4.10^{18} \text{at.cm}^{-3}$ pour la partie p et $9.10^{18} \text{at.cm}^{-3}$ pour la partie n [256].

En plus des précurseurs utilisés pour la croissance et le dopage, une pression partielle d'acide chlorhydrique (HCl) est ajoutée [256, 257] pendant la croissance permettant de limiter le phénomène de croissance radiale (« tapering ») suivant l'axe du fil (inférieur à 5 nm/ μm) et de limiter la diffusion du catalyseur sur les parois. [257] Cet ajout d'HCl permet ainsi d'obtenir des nanofils de silicium de diamètre constant.

Tableau V-1 : Rapport de flux de dopage employé lors de la croissance des nanofils à jonction p-n, et concentration de dopage nominale prévues. [256]

	$p(\text{PH}_3)/p(\text{SiH}_4)$	$p(\text{B}_2\text{H}_6)/p(\text{SiH}_4)$	Concentration dopant type n nominale (cm^{-3})	Concentration dopant type p nominale (cm^{-3})
Dopage p-n	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{18}$	$4 \cdot 10^{18}$

Dans notre cas d'étude, le dopage de nanofils et la réalisation d'une jonction p-n soulève deux problématiques :

1) Le caractère abrupt de la jonction p-n

Comme nous l'avons expliqué, ces nanofils servent à la réalisation de dispositifs en microélectronique. Les dimensions latérales présentent donc un défi. Par conséquent, il est nécessaire d'obtenir des jonctions les plus abruptes possibles.

Le caractère abrupt de la jonction p-n est expliqué par la présence résiduelle du premier (I) dopant (B dans notre cas) lorsque le flux de diborane est arrêté. Précisons ici que dans le même temps, le flux de phosphine est mis en route. L'extension de la jonction est alors liée à la suppression totale du dopant I de l'eutectique par la consommation lors de la croissance. Cette extension correspond en première approximation au diamètre du nanofil synthétisé [254] (Figure V-4). La jonction p-n ne peut donc pas être complètement abrupte.

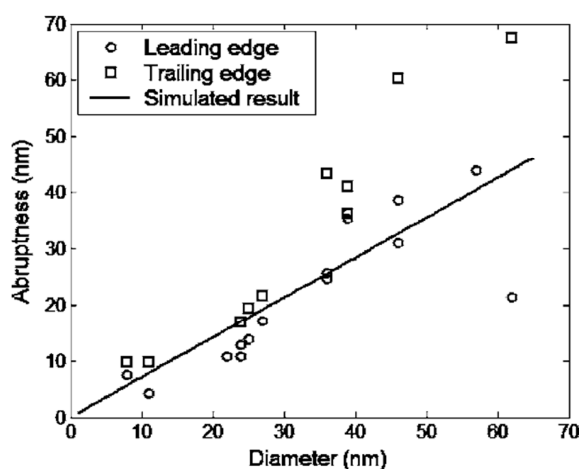


Figure V-4 : Dépendance de l'extension de la de la jonction de nanofils dopés en fonction de la largeur des nanofils. [254]

L'utilisation de dopants possédant de faibles solubilités devrait de plus permettre d'atteindre des largeurs de jonction comparables à celle des films mince permettant la réalisation des diodes à effet tunnel nécessitant des zone de déplétion de l'ordre de 10 nm pour fonctionner.

2) Enrichissement à la surface du nanofil

La croissance est liée à la décomposition des précurseurs sur le catalyseur menant à la croissance du fil. Koren *et al.* ([135] KFM) ainsi que Perea *et al.* ([111] SAT) observent une distribution radiale des dopants qu'ils attribuent à un enrichissement de la surface du fil lors de la croissance de ce dernier. Ce cas de figure conduirait à un enrichissement de type n sur la partie p.

V.2.2 Préparation

Pour l'analyse des propriétés électroniques de surface du fil, il est nécessaire de préparer les échantillons. La première étape consiste à les reporter sur leurs substrats d'analyse, puis d'effectuer des traitements de surface pour minimiser les influences liées à la contamination et à l'oxydation du silicium.

V.2.2.1 Report

Après croissance les fils nécessitent d'être allongés sur un substrat d'étude. Pour ce faire, les fils ont été dispersés dans une solution d'isopropanol par ultrasonication. Les gouttes de solution contenant les fils sont déposées sur un substrat en silicium dopé bore ($[B]=2.10^{18}\text{cm}^{-3}$) par l'utilisation d'une micropipette et séchées sous hotte aspirante. Pour les mesures PEEM et KFM les nanofils sont simplement posés sur la surface du substrat

Dans le cas des mesures SCM, les nanofils sont maintenus sur la surface par des plots métalliques. En effet, l'imagerie en mode contact déplace les nanofils, problème équivalent à celui rencontré avec les microfils de GaN (cf. IV.1.3). Les nanofils ont donc été fixés au substrat par le dépôt de contacts nickel-or à leurs extrémités.

V.2.2.2 Repérage des nanofils

La détermination de la direction du fil est indispensable à l'attribution des zones n et p. Le repérage des fils diffère de la technique employée pour les microfils.

- XPEEM

La détermination de la position des zones a été effectuée après les mesures synchrotron par microscopie électronique. Du fait de l'absence de lecture de position sur le NanoESCA installé au synchrotron Elettra, il a été nécessaire de déterminer la position du fil en PEEM de laboratoire. Cela effectué, une recherche du fil en imagerie électronique a permis de déterminer la position du catalyseur et d'identifier ainsi les zones n et p.

- SCM

En SCM le repérage est relativement aisé, les fils sont connectés par le dépôt de contact en Au/Ni. Ces motifs de taille micrométrique permettent aisément de retrouver la zone d'intérêt et de se placer sur le fil grâce à la caméra optique disponible sur le Dimension.

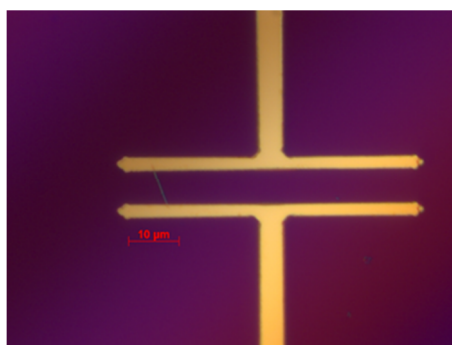


Figure V-5 : Image en microscopie optique de contacts Au/Ni déposés sur un substrat de silicium dopé entravant les extrémités d'un nanofil de silicium dopé pour la SCM.

- KFM

Pour le KFM, les contacts métalliques ne sont pas réalisés, au profit de motifs de repérages FIB. Ces croix sont gravées à l'aide du faisceau d'ions après le dépôt des nanofils de silicium. La

caméra optique présente sur l'AFM Dimension permet d'observer ces repères et de retrouver aisément les nanofils.

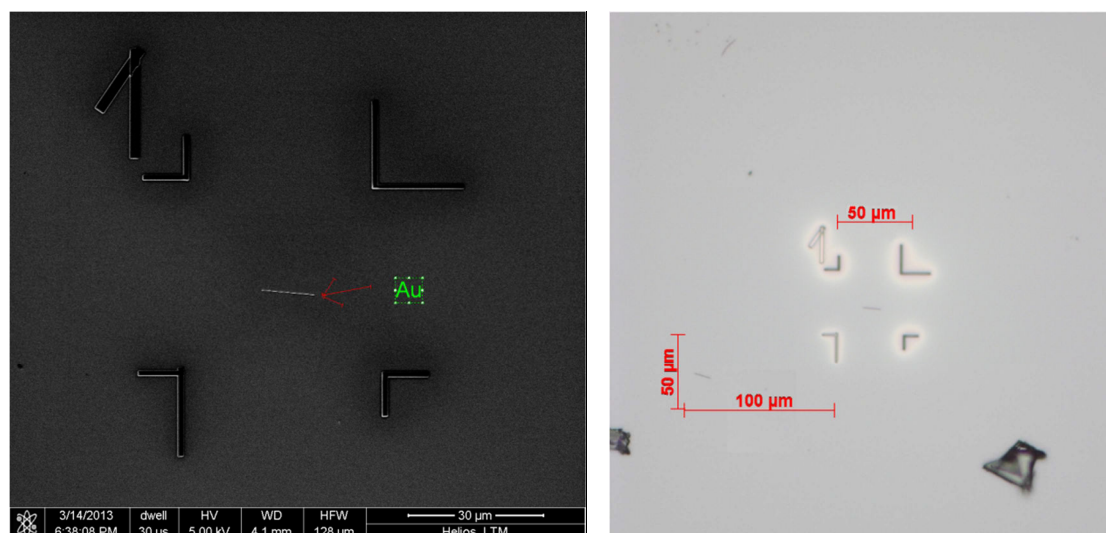


Figure V-6 : Images en microscopie électronique (gauche) et optique (droite) de repères réalisés en FIB sur un substrat de silicium dopé permettant le repérage des nanofils pour les analyses KFM.

V.2.2.3 Désoxydation des nanofils de silicium

La désoxydation des fils de silicium a été réalisée à la fois pour le PEEM et pour le KFM.

- KFM

L'analyse KFM a été effectuée une première fois avec un échantillon sans traitement de surface préalable. Il a ensuite été désoxydé dans un bain d'acide fluorhydrique dilué à 1 % pendant une minute.

- XPEEM

Le silicium a subi une désoxydation dans un bain d'acide fluorhydrique dilué à 1 %, pendant 3 minutes. Après introduction (temps de transfert inférieur à 10 min) dans le NanoESCA, l'échantillon a subi un chauffage à 600°C pendant 20 min.

La Figure V-7 suivante présente les spectres haute-résolution Si2p collectés sur l'intégralité du champ de vue à deux énergies de photons différentes (161 eV et 325 eV), incluant donc la contribution du fil mais aussi celle du substrat. Les profondeurs d'informations dans le silicium sont de 1,3 nm et 2,5 nm respectivement à 161 et 325 eV. A 161 eV, on ne remarque qu'une très faible composante Si^{4+} , caractéristique d'un oxyde stœchiométrique SiO_2 et attendue à environ +3,8 eV par rapport à la composante Si^0 . La surface n'est donc que partiellement désoxydée, comme le confirme la présence de sous-oxydes qui, d'après les ajustements, sont surtout de degré 2 et 1. On remarque également que ces sous-oxydes contribuent nettement moins au signal récolté à 325 eV, indiquant que l'oxyde résiduel est confiné au premier nanomètre sous la surface.

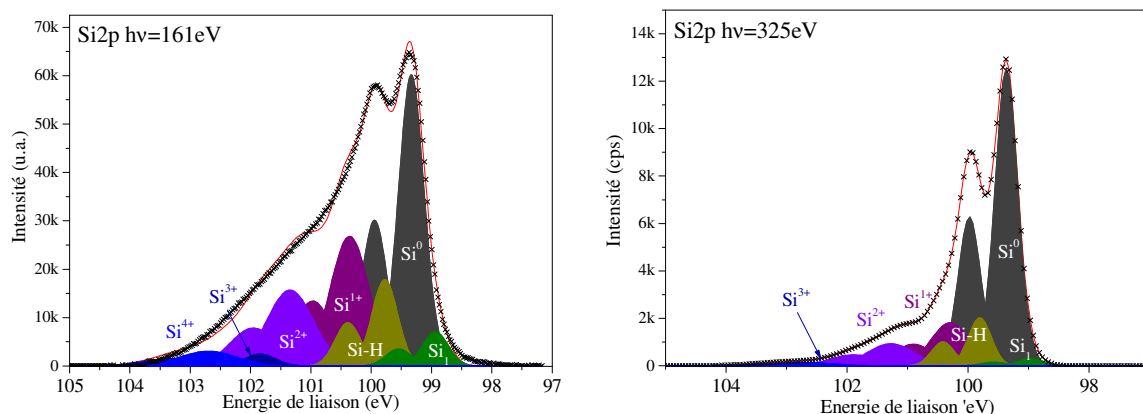


Figure V-7 : Spectres haute-résolution Si2p à 161 eV et 325 eV collectés en mode microspectroscopie, sur le champ de vue de 15 μm .

Les ajustements de la Figure V-7 font également apparaître deux composantes très peu décalées par rapport à Si⁰, Si-H et Si_I, que nous commenterons plus loin.

Les différentes contributions sont résumées dans le tableau ci-dessous. La proportion de silicium élémentaire à 161 eV est de 37% quand il atteint 70% à 325 eV.

Tableau V-2 : Proportions relatives des différentes contributions des pics Si2p à 161 eV et 325 eV.

	Si ⁰	Si-H	Si _I	Si ¹⁺	Si ²⁺	Si ³⁺	Si ⁴⁺
161eV	37,3	10,9	4,3	24,45	17,16	1,80	4,08
325eV	70,54	11,41	1,71	10,25	5,24	0,03	0,81

- Carbone

Pour ce qui est des photoélectrons C1s, l'énergie de photons $h\nu=325\text{ eV}$ permet de maximiser la section efficace de photoionisation, tout en garantissant une sensibilité extrême en surface (l'énergie cinétique des photoélectrons C1s étant dans ces conditions de 40 eV, et le libre parcours moyen est très faible, de l'ordre de 0,5 nm). La figure ci-après présente un spectre général du nanofil et du substrat environnant. On remarque la présence de carbone en surface ($n(\text{C})/n(\text{Si})=1,63$) liée à la contamination du substrat et du fil, sans qu'il soit possible à ce stade de déterminer si cette contamination est uniforme.

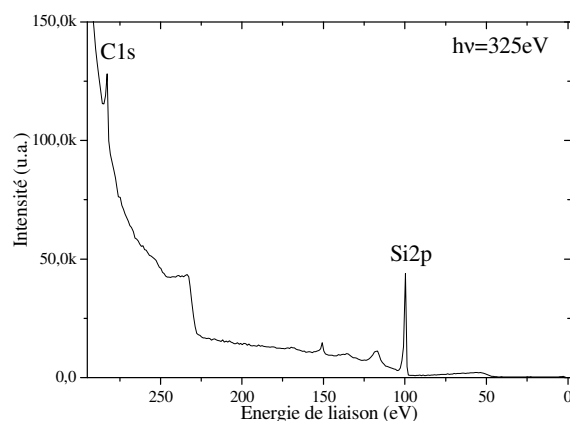


Figure V-8: Microspectre général à $h\nu=325\text{ eV}$ comprenant la contribution du nanofil et du substrat.

Cette désoxydation a permis de réduire le taux d'oxyde en surface sans pouvoir cependant complètement l'éliminer. De plus, le carbone de contamination semble toujours présent après cette étape de préparation.

V.2.3 Caractérisations préliminaires de la jonction p-n

En amont des analyses PEEM et KFM, les nanofils ont été caractérisés par MEB et mesures SCM afin de visualiser la jonction de dopage, et de mettre en évidence le type de dopage de part et d'autre de cette jonction.

V.2.3.1 MEB

Le nanofil de silicium est déposé sur un substrat de silicium dopé p. La faible tension d'accélération utilisée pour l'imagerie des électrons secondaires (0,5-1 kV) permet de maximiser le contraste et d'éviter l'effet de charge. [258],[259]

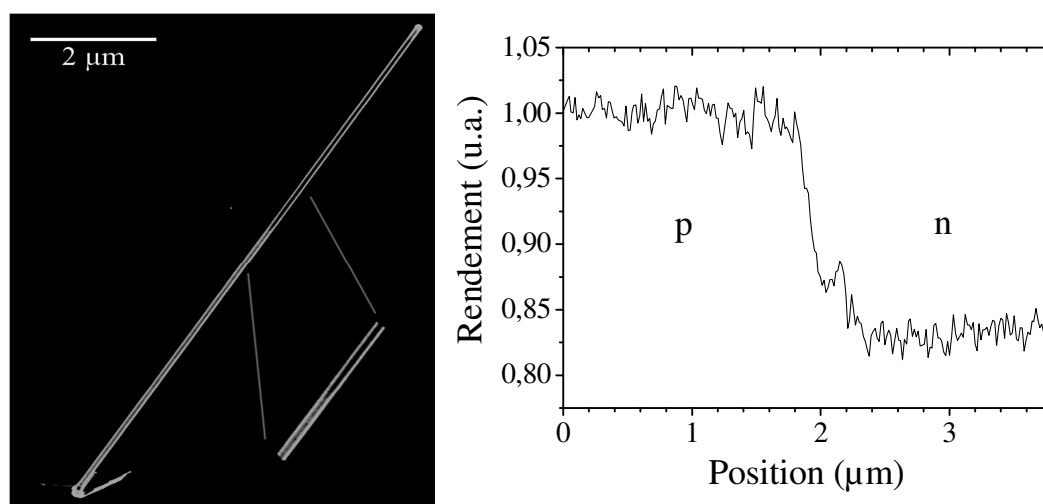


Figure V-9 : Image MEB d'un nanofil de silicium déposé sur silicium dopé et profil de rendement d'électron secondaire pris au niveau de la jonction p-n. La zone correspondant au profil est représentée sur l'image par les lignes pointillées. L'échelle est de $2\text{ }\mu\text{m}$.

Le rendement d'électrons secondaires présente une variation d'intensité du signal le long du nanofil de silicium. La partie p apparaît plus brillante sur l'image MEB que la partie n, ce qui correspond à la tendance observée sur un silicium massif [258]. L'intensité du rendement

d'électrons secondaires augmente avec le taux de dopage en bore. [260] Par contre, cela n'est pas vrai pour le dopage de type n. Dans notre cas, on mesure un contraste assez faible de l'ordre de 10%. Lorsqu'on augmente le grossissement de l'image, ou que l'on réduit la vitesse de balayage, le contraste décroît. Nous pensons que la chute de potentiel à travers la jonction p-n est affectée par les paires électron-trou générées par le faisceau d'électrons primaire dans la région de charge d'espace. Plus le grossissement est important, plus la dose d'électrons est élevée et, par conséquent, plus la chute de potentiel à la jonction est affectée.

V.2.3.2 SCM

Les mesures SCM ont été effectuées à l'air sur le Dimension 3100. La pointe employée est une pointe conductrice en silicium recouverte de platine iridium (PtIr) de raideur 0.2 N.m⁻¹.

La V-10 montre le profil SCM (moyenné sur la largeur du fil) obtenu le long de l'axe du nanofil de silicium au-dessus de la jonction. Nous rappelons que l'amplitude du signal SCM est inversement proportionnelle au taux de dopage et de signe relatif au type de dopage, positif pour p et négatif pour n.

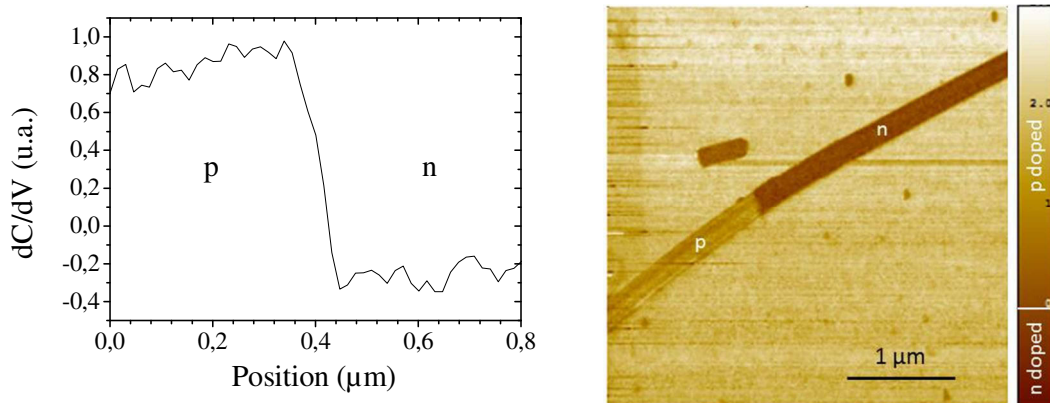


Figure V-10 : Profil et cartographie SCM d'un nanofil de silicium dopé allongé sur silicium dopé présentant une jonction p-n ($V_{ac} = 1V$, $V_{dc} = 0V$).

Le diamètre du nanofil est d'environ 65 ± 1 nm d'après l'image de topographie. À gauche, la zone p présente un signal positif cohérent avec un dopage de type p, la zone n de la même manière présente un signal négatif cohérent avec un dopage de type n. De part et d'autre de la jonction, le signal est constant ce qui implique l'uniformité du dopage le long du fil. Le dopage du substrat présente par ailleurs une réponse SCM de type p cohérente avec la nature du substrat employé.

Le caractère abrupt de la jonction définie par la variation du signal de 10 % à 90 % est de 60 ± 5 nm. Cette valeur est supérieure à la valeur de la largeur d'une zone de déplétion pour les niveaux de dopage mentionnés précédemment. Si l'on considère $4.10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$ pour la partie p et $9.10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$ pour la partie n, la valeur attendue pour la zone de déplétion est de 22 nm. Cette différence peut être attribuée soit à la forme de la pointe qui détermine la surface de contact avec la surface et qui limite la résolution spatiale de la mesure, soit au caractère abrupt de la jonction définie par la croissance (voir paragraphe V.2.1.2).

V.3 Travail de sortie local

V.3.1 XPEEM

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude du travail de sortie local. Une étude à plusieurs énergies de photons et densité de flux a été menée.

V.3.1.1 Conditions expérimentales

Pour le repérage du fil, des conditions de champ sombre ont été utilisées, comme illustré ci-dessous. En déplaçant l'ouverture de contraste verticalement hors de l'axe de la colonne, nous pouvons mettre en évidence les fils horizontaux sur le substrat.

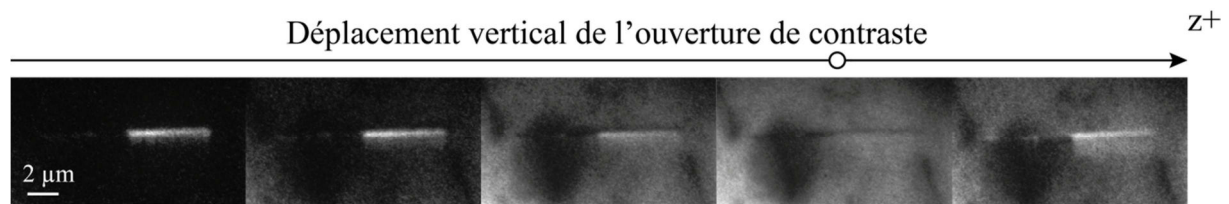


Figure V-11 : Série d'images du fil ($E-E_F=5,05$ eV) en fonction de la position perpendiculairement à l'axe optique du PEEM, de l'ouverture de contraste par pas de $30\text{ }\mu\text{m}$. La condition champ clair est représenté par le rond blanc sur l'ordonnée.

Pour l'acquisition des résultats, nous nous sommes placés en condition de champ clair de manière à privilégier la collection des photoélectrons émis de la partie supérieure du fil.

Les conditions expérimentales utilisées lors de l'acquisition des séries d'images au seuil sont les suivantes :

- Ligne synchrotron
 - Excitation : 161 eV et 325 eV
 - Fente de sortie : $20\text{ }\mu\text{m}$
 - Pouvoir résolvant : 4700 (161 eV) et 4600 (325 eV)
 - Largeur spectrale ΔE_{ph} : 34 meV (161 eV) et 70 meV (325 eV)
- Ouverture de contraste : $70\text{ }\mu\text{m}$ (résolution latérale le long du fil: 40 nm)
- Champ de vue : $15\text{ }\mu\text{m}$ ou $7,5\text{ }\mu\text{m}$
- Double analyseur :
 - fente d'entrée : 1 mm
 - énergie de passage : 50 eV
 - résolution énergétique $\Delta E_{Analyseur}$: 195 meV
- Résolution énergétique totale. $\Delta E_{tot}=(\Delta E_{ph}^2+\Delta E_{Analyseur}^2)^{1/2}$; 198 meV (161 eV), 207 meV (325 eV)
- Détection : tension de la MCP= 880 V
- Acquisition :
 - plage en énergie $E-E_f= 3,8\text{ eV}$ à 8 eV ,
 - pas entre deux images consécutives : 18,75 meV (haut et moyen flux), 25 meV (bas flux et $h\nu=325\text{ meV}$)

Ces conditions d'acquisition, notamment en termes de grandissement important, de résolution spatiale et énergétique élevées, sont parmi les plus sévères jamais employées en spectromicroscopie XPEEM, notamment pour l'acquisition sur les niveaux de cœur.

V.3.1.2 Résultats

Les séries d'images au seuil de photoémission ont permis de générer les cartographies 2D de travail de sortie du fil et de son substrat. La Figure V-12 présente la cartographie du fil pour un champ de vue de $7,5\ \mu\text{m}$ à $h\nu = 161\ \text{eV}$ à flux moyen (50% du flux max).

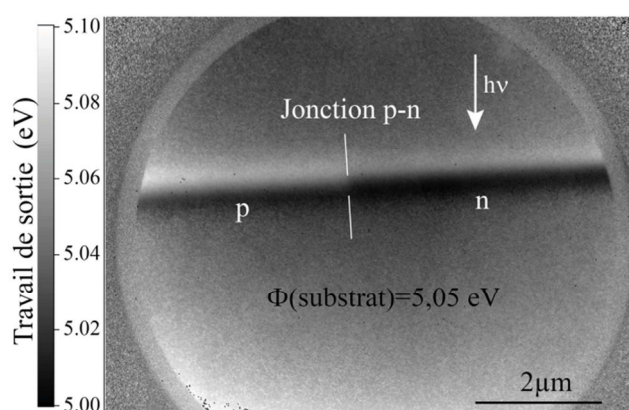


Figure V-12 : Cartographie de travail de sortie à $h\nu = 161\ \text{eV}$ en flux moyen du nanofil à jonction p-n. Le diamètre du fil mesuré sur la cartographie est de $600\ \text{nm}$.

On peut observer les deux zones de dopages p et n ainsi que le substrat qui possède un travail de sortie de $5,05\ \text{eV}$. Le travail de sortie possède une évolution longitudinale avec la présence des deux zones de contrastes différents mais comme on peut l'observer, ce travail n'est pas constant suivant la direction transversale. Pour permettre la comparaison des valeurs de travail de sortie, les valeurs sont relevées le long de l'axe médian du fil comme indiqué sur la Figure V-12. Dans ces conditions, le travail de sortie dans la zone p est mesuré à $5,04\ \text{eV}$ et dans la zone n à $5,01\ \text{eV}$. Ces deux valeurs sont caractéristiques de surfaces dopées de type p.

Si l'on modifie l'énergie de photons, l'écart constaté entre zone n et zone p ne varie pas de façon importante. Le second profil de la figure ci-dessous présente l'évolution du travail de sortie au niveau de la jonction, mesuré à $h\nu = 325\ \text{eV}$. La différence de travail de sortie entre les deux zones ne varie pas entre les deux énergies, ainsi nous obtenons $30\ \text{meV}$ à $161\ \text{eV}$ et $30\ \text{meV}$ à $325\ \text{eV}$.

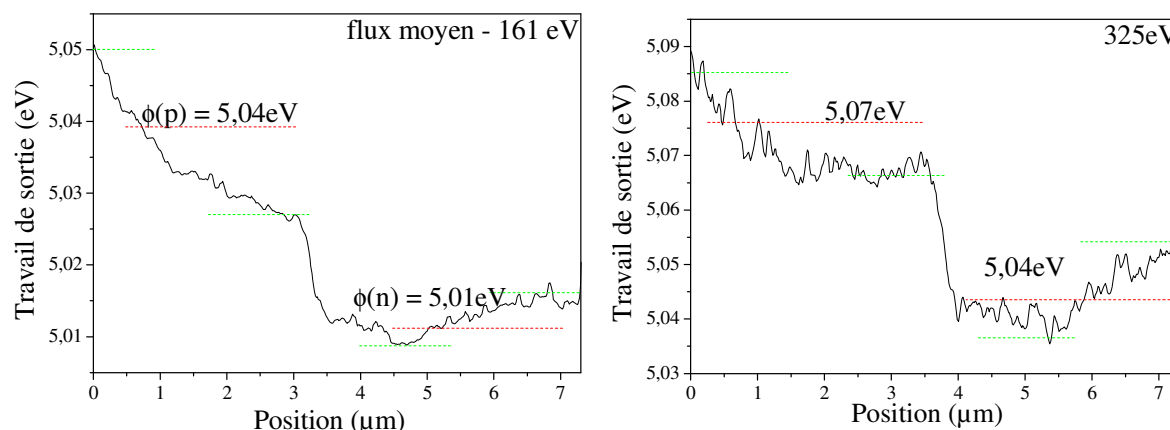


Figure V-13 : Profil de travail de sortie le long du nanofil de silicium pour des conditions de flux moyennes. Le champ de vue lors de cette mesure est de $7,5\ \mu\text{m}$.

Comme nous le disons ces valeurs sont la preuve d'un dopage p de part et d'autre de la jonction. Les valeurs théoriques de travaux de sortie pour les dopages attendus sont loin des valeurs mesurées en ce qui concerne la zone n, dans le cas de la zone p les valeurs sont très proches des valeurs théoriques $\Phi_{\text{théo}}([p]=4.10^{18} \text{ at.cm}^{-3}) = 5,13 \text{ eV}$, et $\Phi_{\text{théo}}([n]=9.10^{18} \text{ at.cm}^{-3}) = 4,08 \text{ eV}$ d'après les relations⁴ :

$$n_d = N_C e^{\left(-\frac{\phi_n - \chi}{kT}\right)} \quad (V.1)$$

$$n_a = N_V e^{\left(\frac{\phi_p - \chi - E_g}{kT}\right)} \quad (V.2)$$

Ces valeurs théoriques sont cependant prises sur la base de dopages nominaux déterminés par des abaques suivant les conditions d'élaboration utilisées, et en faisant l'hypothèse d'un taux de dopage uniforme dans le volume du fil. De plus, elles ne tiennent pas compte de la courbure de bande en surface : l'étude du travail de sortie en fonction de la densité de flux incident va nous donner des éléments de réponse à ce sujet.

Enfin, les quelques dizaines de milli-électronvolts de différence de travail de sortie que nous observons sur la jonction sont bien en deçà de la différence de travail de sortie théorique attendue à 1,05 eV.

V.3.1.3 Influence de l'énergie de photons

Le travail de sortie est étudié en fonction des conditions de flux employées. Cinq mesures sont disponibles, quatre mesures à un champ de vue (F.o.V.) de 7,5 μm et une mesure à 15 μm de champ de vue. Le tableau ci-dessous résume les différents travaux de sortie de part et d'autre de la jonction, à la manière des valeurs relevées sur les profils présentés en Figure V-13. Ces valeurs sont également représentées sur la Figure V-14.

Tableau V-3 : Travail de sortie en fonction des conditions de flux, et concentrations en porteurs de charges calculées suivant l'approximation de Boltzmann (données en at.cm^{-3}).

h ν	Flux	$\Phi(p)$	$\Phi(n)$	$\Delta(\Phi(p) - \Phi(n))$	FoV (μm)
161 eV	1	5,17	5,13	30 meV	15
161 eV	1	5,12	5,10	20 meV	7,5
161 eV	0,5	5,04	5,01	30 meV	7,5
161 eV	0,1	5,04	5,02	20 meV	7,5
325 eV	0,14	5,07	5,04	30 meV	7,5

Pour la **partie p**, les travaux de sortie varient sensiblement entre des conditions « haut flux » et des conditions « bas flux ». Pour les conditions « bas flux », les variations ne sont pas toujours significatives étant donné la sensibilité de la mesure. Nous avons donc considéré une moyenne

⁴ Calcul suivant l'approximation de Boltzmann avec $\chi = 4,05 \text{ eV}$, $E_{\text{gap}} = 1,12 \text{ eV}$, $N_C = 3,2.10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $N_V = 1,8.10^{19} \text{ cm}^{-3}$

des trois valeurs disponibles (5,05 eV) et l'avons comparée à la moyenne des valeurs mesurées en conditions « haut flux » (5,14 eV). On constate que le travail de sortie augmente à mesure que le flux de photons augmente, ceci correspond à une courbure de bande vers le bas de moins en moins prononcée, comme attendu sur une surface dopée p. L'augmentation de travail de sortie de 90 meV, comme représenté sur la figure suivante, est attribué à l'effet du photovoltage de surface. En faisant l'hypothèse que les bandes sont quasi-plates dans les conditions haut-flux (nous verrons par la suite que ceci est en partie justifié pour la partie p), nous estimons, à partir de la valeur du travail de sortie, la position du niveau de Fermi dans le gap, et par suite la concentration de porteurs, qui est trouvée à $5,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; cette valeur est du même ordre de grandeur que la concentration nominale attendue à $4,10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

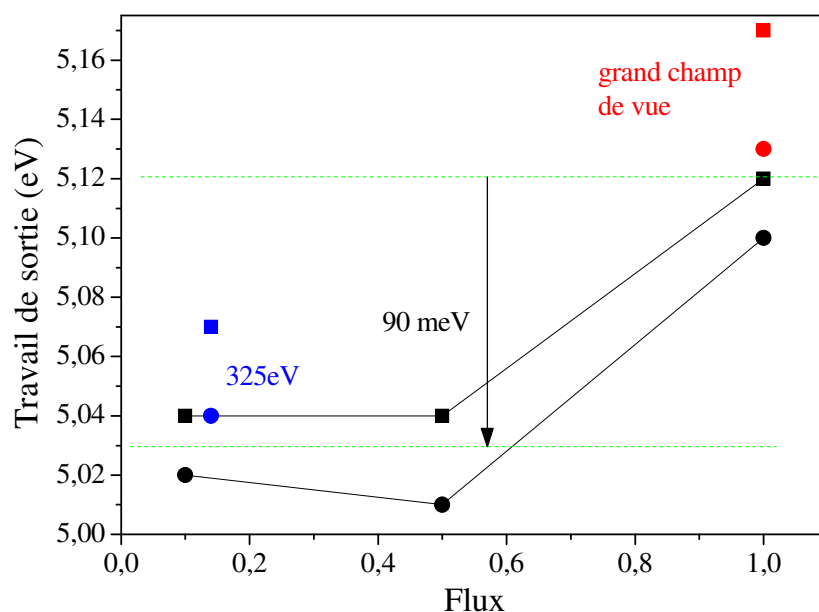


Figure V-14 : Evolution du travail de sortie des zones n (●) et p (■) en fonction des conditions de flux pour un champ de vue de $7,5 \mu\text{m}$ et une énergie de photons de 161 eV. Les valeurs correspondantes pour un champ de vue de $15 \mu\text{m}$ sont représentées en rouge. Les valeurs correspondantes pour une énergie de photons de 325 eV sont représentées en bleu.

Pour la **partie n**, un comportement similaire est constaté, avec une augmentation de 90 meV. Si la surface du nanofil dans cette partie était réellement dopée n, nous devrions observer une *diminution* du travail de sortie mesuré quand le flux augmente, suite à la compensation de la courbure des bandes par le photovoltage de surface. Or, nous observons l'effet inverse. L'hypothèse la plus plausible à ce stade est celui d'une inversion de type en surface de la partie n du fil.

Dans les conditions de haut flux, le travail de sortie du substrat est de 5,18 eV ce qui correspond à un taux de dopage de $2,6 \cdot 10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$ plus élevé que le taux de dopage déterminé électriquement à $2 \cdot 10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$, et indiquant un silicium dégénéré. La raison à cela peut être liée à une courbure de bande qui serait donc de 65 meV en condition de haut flux; le travail de sortie théorique du substrat (en conditions de bandes plates) étant de 5,11 eV.

Pour tenter d'apporter un éclairage aux comportements observés, nous allons dans un premier temps, présenter des résultats complémentaires obtenus par KFM, avant de passer à la mesure des énergies de liaisons Si2p.

V.3.2 KFM

- Conditions expérimentales

Les mesures KFM ont été effectuées avant et après désoxydation à l'HF par bain dans l'acide fluorhydrique dilué à 1% pendant 1 minute. Le nanofil est déposé sur un substrat de silicium dopé sans réalisation de contact. Cette étude a été réalisée sur le Dimension 3100 sous atmosphère d'azote. Une hauteur de lift de 10 nm a été choisie.

- Résultats :

La Figure V-15 présente les cartographies AFM et KFM d'un nanofil de silicium déposé sur un substrat de silicium dopé avant désoxydation. On peut clairement voir la différence de potentiel V_{CPD} entre les zones n et p correspondant à une variation du travail de sortie entre ces deux zones. Rappelons ici que plus la différence de potentiel mesurée est élevée plus le travail de sortie correspondant est faible :

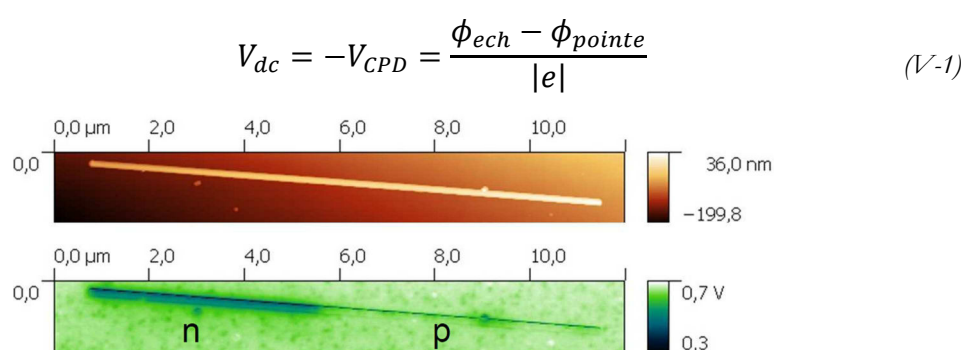


Figure V-15 : Cartographie AFM et KFM d'un nanofil de silicium présentant une jonction p-n. Ces cartographies sont réalisées avant désoxydation par HF.

On observe que le substrat de silicium dopé p et la zone p du nanofil ont des valeurs de potentiel de surface comparables. Cette observation confirme le comportement p du nanofil dans sa partie inférieure. Avant désoxydation, la variation de la différence de potentiel au niveau de la jonction p-n est de 115 meV. Cependant, en termes de travail de sortie, celui-ci est plus élevé sur la partie n que celui de la zone p comme le résume le tableau V-4. Ce comportement est conservé même après désoxydation, cependant la variation au niveau de la jonction n'est plus que de 27 mV. La différence de travail de sortie au niveau de la jonction p-n après désoxydation correspond aux différences obtenues en photoémission en valeur absolue. Nous discuterons un peu plus loin l'origine possible de ce faible contraste très probablement lié à des états/défauts présents à la surface du nanofil (résidus d'oxyde, de contaminants liés au catalyseur d'or).

Notons que les valeurs de travaux de sortie tabulées ci-dessous le sont à partir d'un référentiel de travail de sortie de la pointe à 5,1 eV, les valeurs ne sont donc pas absolues et difficilement comparables en terme de valeurs absolues avec les mesures XPEEM.

Tableau V-4 : Travaux de sortie des zones n et p calculés à partir des valeurs de différence de potentiel mesurés en KFM avant et après désoxydation. On considère un travail de sortie de la pointe à 5,1 eV.

	Travail de sortie pré-HF	Travail de sortie post-HF	Evolution pré-post HF
Substrat	4,63 eV	4,390 eV	-233 meV
Φ (Fil : zone p)	4,63 eV	4,360 eV	-272 meV

$\Phi(\text{Fil : zone n})$	4,75 eV	4,390 eV	-360 meV
$\Delta(\Phi(p) - \Phi(n))$	-120 meV	-30 meV	

V.4 Spectromicroscopie

La spectromicroscopie permet d'investiguer localement la composition chimique du silicium et d'offrir des informations sur les raisons du comportement du fil.

V.4.1 Silicium

Conditions expérimentales :

- Ligne synchrotron
 - Excitation : 161 eV et 325 eV
 - Fente de sortie : 20 μm
 - Pouvoir résolvant : 4700 (161 eV) et 4600 (325 eV)
 - Largeur spectrale ΔE_{ph} : 34 meV (161 eV) et 70 meV (325 eV)
- Ouverture de contraste : 70 μm (résolution latérale le long du fil: 40 nm)
- Champ de vue : 7,5 μm
- Double analyseur :
 - Fente d'entrée : 1 mm
 - Energie de passage : 50 eV
 - Résolution énergétique $\Delta E_{\text{Analyseur}}$: 195 meV
- Résolution énergétique totale : 198 meV (à 161 eV), 207 meV (à 325 eV)
- Acquisition
 - Pas : 25 meV
 - Temps d'acquisition par image : 5s
 - MCP : 915 V

Deux zones de 2,5 μm de long de part et d'autre du nanofil sont considérées pour la production des spectres localisés.

Résultats :

Les résultats ci-dessous correspondent aux spectres de Si2p extraits des séries d'images prises à $h\nu=161$ eV en condition de flux moyen sur les parties n et p du nanofil.

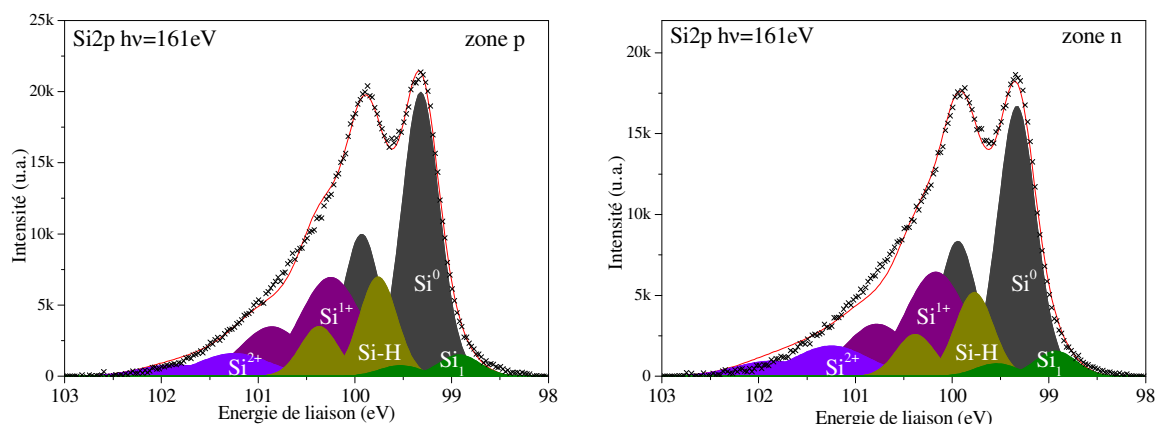


Figure V-16 : Spectre Si2p à 161 eV sur les zones p et n pour des conditions de flux moyennes.

De prime abord, on peut observer la similitude des spectres sur les deux zones. La déconvolution des spectres de silicium a été effectuée suivant les paramètres donnés dans le Tableau V-5. Ces valeurs sont proches des valeurs attendues en terme de positions relatives au pic du silicium élémentaire. Les largeurs à mi-hauteur sont plus élevées d'environ 200 meV ce qui pourrait être attribué à la présence de désordre et d'effets de coordination.

Tableau V-5 : Paramètres de déconvolution des spectres de Si2p Le couplage spin orbite est fixé à 0,610 eV la forme des pics est 100% gaussienne excepté pour Si¹⁺ 70% gaussienne 30% lorentzienne.

Pic	Position relative à Si ⁰ (eV)	FWHM (eV)
Si ⁰	0	0,45
Si ¹⁺	+0,87	0,75
Si ²⁺	+1,92	0,9
Si ₁	-0,4	0,45
Si-H	+0,44	0,5

Si l'on considère désormais les proportions relatives des états du silicium, nous pouvons observer comme sur le microspectre (Figure V-7) la présence de nombreux états du silicium :

- la composante Si⁰ du silicium élémentaire.
- la composante Si₁ liée à la présence de défauts (dimères de surface) et d'une faible coordination. [261],[262]
- la composante Si-H liée aux liaisons silicium hydrogène en surface du silicium (lié à la désoxydation).
- les composantes Si¹⁺ et Si²⁺ des sous-oxydes du silicium

Tableau V-6 : Proportions relatives des états du silicium pour la zone n et la zone p d'après les déconvolutions effectuées précédemment.

	Si ⁰	Si ¹⁺	Si ²⁺	Si ₁	Si-H
p	46,80	26,48	6,82	3,76	16,14
n	44,69	27,64	9,61	4,43	13,63

La composante Si⁰ est majoritaire à plus de 40% comme attendue. On note aussi la présence forte de Si¹⁺ et de Si-H lié aux procédés de préparation du nanofil.

La composition chimique du fil est similaire pour les différentes zones de dopages, et présente un profil partiellement oxydé avec présence de liaison Si-H et de défaut de surface.

V.4.2 Bande de valence

Conditions expérimentales :

- Ligne synchrotron
 - Excitation : 161 eV
 - Fente de sortie : 20 μm

- Pouvoir résolvant : 4700
- Largeur spectrale ΔE_{ph} : 34 meV
- Ouverture de contraste : 150 μm
- Champ de vue : 7,5 μm
- Double analyseur :
 - Fente d'entrée : 1 mm
 - Energie de passage : 50 eV
 - Résolution énergétique $\Delta E_{Analyseur}$: 195 meV
- Résolution énergétique totale : 198 meV
- Acquisition
 - Pas : 18,75 meV
 - Temps d'acquisition par image : 5s
 - MCP : 915 V

Pour compenser la dérive du faisceau cinq séries de 268 images (22 minutes) ont été acquises puis sommées.

Résultats

Les séries d'images au niveau de Fermi permettent d'extraire les spectres sur les différentes zones du fil et du substrat. Les spectres sont normalisés pour permettre la comparaison directe des différentes zones.

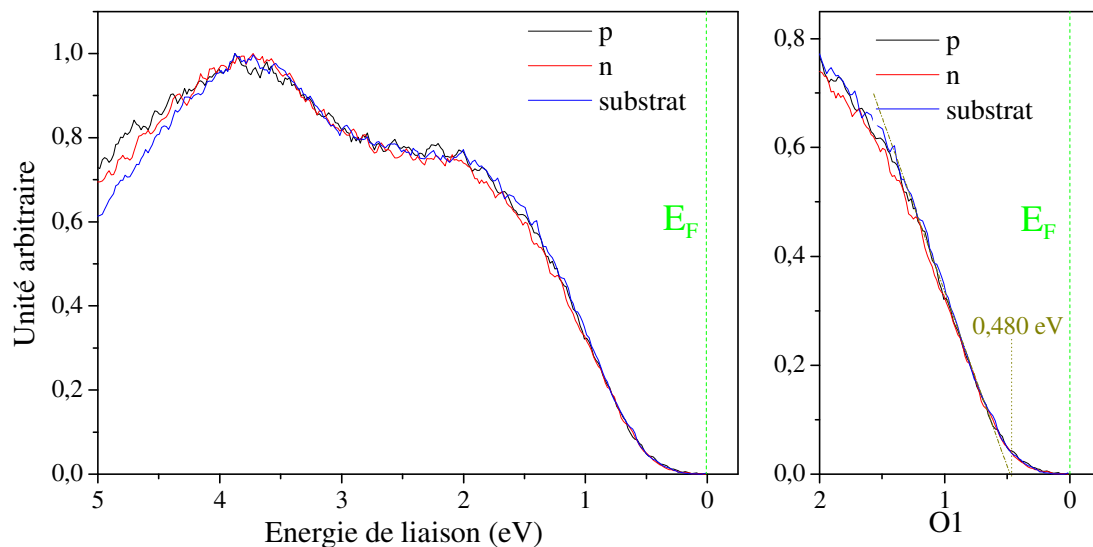


Figure V-17 : Spectre de valence sur les différentes zones du fil. La VBM est déterminé à 480 meV du niveau de Fermi.

La forme générale des spectres au niveau de la bande de valence n'évoluent pas en fonction de la zone d'intérêt regardée si ce n'est légèrement au-dessus de 5 eV d'énergie de liaison. Pour les deux zones d'intérêt ainsi que pour le substrat le maximum de bande de valence n'évolue pas et se situe à environ 480 meV du niveau de Fermi.

V.4.3 Etude du photovoltage de surface

Dans les conditions de « haut flux », l'énergie de liaison Si2p dans la zone p n'est pas significativement plus faible que celle de la zone n, car l'écart de 21 meV est inférieur à

l'incertitude de la mesure, qui est au mieux de ± 50 meV. Cependant, une évolution en fonction de la densité de flux de photons incidents est détectable.

Pour la **partie p**, en condition de « haut flux, » l'énergie de liaison Si2p est plus faible d'environ 130 meV, ce qui correspond effectivement à une courbure de bande vers le bas compensée (au moins partiellement) par un effet de photovoltage de surface (Figure V-18).

Pour la **partie n**, nous observons la même évolution que pour la partie p, et ce en accord avec nos mesures de l'effet de photovoltage sur le travail de sortie local : sur une surface de type n, les bandes courbées vers le haut donneraient, par effet de photovoltage, une *augmentation* (120 meV) de l'énergie de liaison Si2p quand le flux augmente. Nous observons l'inverse. L'hypothèse la plus plausible à ce stade est donc celui d'une inversion de type en surface de la partie n du fil liée à un ancrage du niveau de Fermi (Figure V-18).

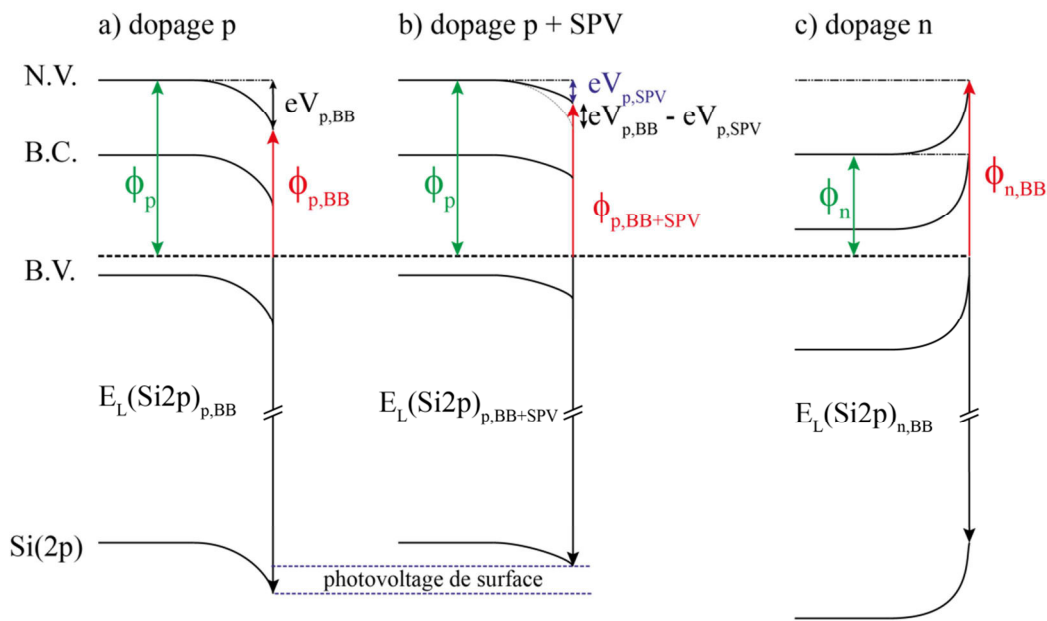


Figure V-18 : Diagramme d'énergie schématisant a) une forte courbure de bande dans le cas d'une surface dopée p et b) une compensation par un photovoltage de surface. c) représente un diagramme de bande d'un dopage n avec une courbure de bande importante amenant à un travail de sortie de type p.

Comme nous pouvons le voir l'effet de SPV tend alors à augmenter le travail de sortie d'une région dopée p et de la même manière diminuer l'énergie de liaison du Si2p mesurée :

$$\phi_{p,BB} > \phi_{p,BB+SPV} \quad (V-2)$$

$$E_L(Si2p)_{p,BB} < E_L(Si2p)_{p,BB+SPV} \quad (V-3)$$

L'évolution du travail de sortie en fonction du flux va de pair avec l'évolution des énergies de liaison comme nous le résume le Tableau V-7, où l'on a considéré seulement deux conditions d'illumination, en moyennant les valeurs pour les conditions de flux 0,5 et 0,1, et pour les deux mesures à flux maximal.

Lorsque le flux de photon augmente, on observe une hausse du travail de sortie de 90 meV. De façon concomitante, l'énergie de liaison Si2p diminue de 120-130 meV : l'écart constaté sur le

travail de sortie et l'énergie de liaison est donc comparable en valeur absolue, et la variation en sens opposé est cohérente avec une compensation de la courbure des bandes par effet de photovoltage de surface.

Tableau V-7 : Evolution du travail de sortie et des énergies de liaison Si2p en fonction du flux de photons incidents.

Flux	Travail de sortie (eV)			Energie de liaison (eV)		
	p	n	$\Delta(p-n)$	p	n	$\Delta(p-n)$
1	5,14	5,11	0,03	99,16	99,18	-0,02
0,1	5,05	5,02	0,03	99,29	99,30	-0,01

V.5 Discussion

V.5.1 Comparaison des mesures de travail de sortie par KFM et XPEEM

Dans le tableau V-9, nous avons rassemblé les valeurs de travaux de sortie présentées précédemment en considérant pour les mesures XPEEM les valeurs sous conditions de « haut flux ». Dans le cas des travaux de sortie mesurés par KFM, les valeurs sont obtenues en considérant un travail de sortie de la pointe de 5,1 eV. Les fils ont été désoxydés par HF liquide 1% durant 1 minute pour le KFM et 3 minutes pour l'XPEEM.

Tableau V-8 : Comparatif des travaux de sortie mesurés en XPEEM et KFM

	$\Phi(p)$	$\Phi(n)$	$\Delta(\Phi(p) - \Phi(n))$
PEEM	5,14	5,11	0,03
KFM	4,36	4,39	-0,03

Nous listons ci-dessous les principales comparaisons déduites des mesures XPEEM et KFM :

- Dans les deux types de mesures, la différence de travail de sortie de part et d'autre de la jonction est très faible indiquant un type de dopage similaire dans la zone n et la zone p. Or la différence de travail de sortie attendue est de 1,05 eV, soit loin des valeurs mesurées par les deux méthodes.
- En XPEEM, nous mesurons un travail de sortie de 5,14 eV dans la zone p indiquant clairement un dopage de type p, tandis que la zone n présente un travail de sortie de 5,11 eV signature lui aussi d'un dopage de type p.
- La différence de travail de sortie de 30 meV s'établit cependant dans le sens p-n ; la zone p possédant le travail de sortie le plus faible. En KFM nous observons une différence de travail de sortie allant dans le sens opposé, le travail de sortie de la zone n étant de 30 meV plus important que dans la zone p.
- Le travail de sortie mesuré en Kelvin est constant de part et d'autre de la jonction montrant l'homogénéité de dopage sur chacune des zones.

V.5.2 Estimation de la courbure de bande en surface

A partir des données disponibles que sont l'énergie de liaison Si 2p $E_{L,mes}(Si2p)$, la position du maximum de la bande de valence ($E_F - E_{VBM}$), et les taux de dopage dans les parties n et p nous pouvons estimer la courbure de bande en surface, eV_{BB} , dans les conditions de « haut flux ».

- Courbure de bandes dans la zone p

Le calcul de la courbure de bande est établi en considérant un niveau de Fermi au sein du gap à 0,04 eV au-dessus de la bande de valence déterminé d'après la valeur nominale de dopage ([B] : 4.10^{18} at.cm⁻³ soit un travail de sortie à 5,13 eV, $\chi=4,05$ eV, $E_{gap}=1,12$ eV). La courbure de bande en surface, schématisée sur la Figure V-19, est estimée à partir de la relation suivante:

$$eV_{BB} = E_{L,mes}(Si2p) - ((E_F - E_{VBM}) + E_{L/VBM}(Si2p)) \quad (V-4)$$

On obtient alors

$$eV_{BB} = 99,16 - ((0,04) + 98,74) \quad (V-5)$$

$$eV_{BB} = 0,38 \text{ eV} \quad (V-6)$$

De cette manière, nous obtenons une courbure de bande vers le bas de 380 meV. On peut ainsi calculer le travail de sortie corrigé, en soustrayant cette courbure au travail de sortie mesuré:

$$\phi_{p,ajusté} = \phi_{p,mes} - eV_{BB} = 5,14 - 0,38 = 4,76 \text{ eV} \quad (V-7)$$

Le travail de sortie calculé de la sorte pour la zone p est de 4,76 eV soit dans la partie inférieure du gap traduisant un dopage de type p.

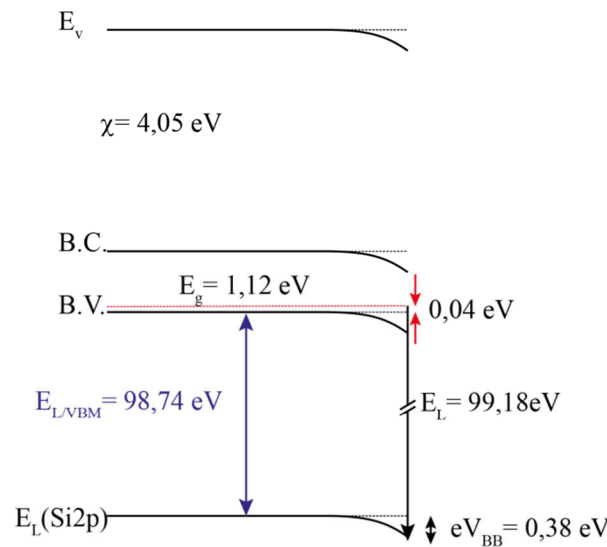


Figure V-19 : Diagramme de bande de la zone p présentant une courbure de bande vers le bas de 380 meV.

- Courbure de bande dans la zone n

Le calcul de la courbure de bande est établi de la même façon que précédemment. Nous considérons un niveau de Fermi au sein du gap à 0,03 eV au-dessous de la bande de conduction déterminé d'après la valeur nominale de dopage ([P] : 9.10^{18} at.cm⁻³ soit un travail de sortie à 4,08 eV, $\chi=4,05$ eV, $E_{\text{gap}}=1,12$ eV). La courbure de bande en surface, schématisée sur la Figure V-21, est estimée à partir de la relation suivante:

$$eV_{BB} = E_{L,mes}(Si2p) - ((E_F - E_{VBM}) + E_{L/VBM}(Si2p)) \quad (V-8)$$

$$eV_{BB} = 99,18 - ((1,12 - 0,03) + 98,74) \quad (V-9)$$

$$eV_{BB} = -0,65 \text{ eV} \quad (V-10)$$

Nous obtenons ici une courbure de bande vers le haut de 650 meV. En corrigeant de la même manière que précédemment le travail de sortie :

$$\phi_{n,corrigé} = \phi_{n,mes} + eV_{BB} = 5,11 - 0,65 = 4,46 \text{ eV} \quad (V-11)$$

On arrive à une valeur de 4,46 eV, signature d'un dopage n.

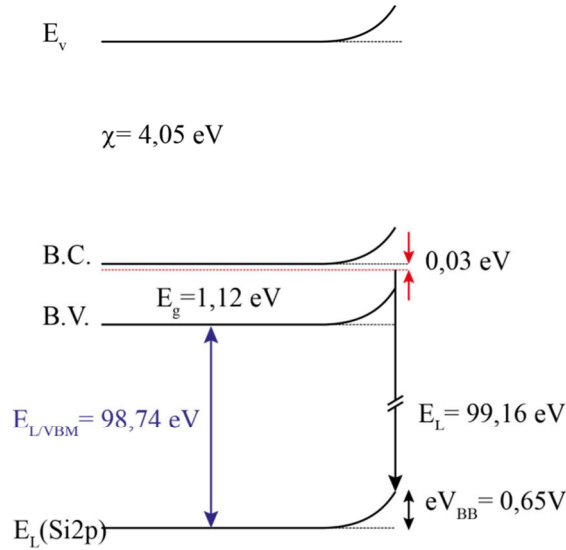


Figure V-20 : Diagramme de bande de la zone n présentant une courbure de bande vers le haut de 650 meV.

V.5.3 Ancrage du niveau de Fermi.

Les valeurs de courbure de bande dans la partie n et dans la partie p déterminées précédemment nous permettent d'élaborer le schéma de la Figure V-22. Il détaille notamment la position du niveau de Fermi en surface par rapport au haut de la bande de valence, qui est déterminé à 0,4 - 0,5 eV aussi bien dans la partie n que dans la partie p. Nous interprétons cela comme un ancrage

du niveau de Fermi en surface du nanofil de façon identique dans la partie n et dans la partie p. Koren *et al.* [136] ont effectué une mesure directe de pièges profonds dans des nanofils de silicium uniques et ont déterminé l'énergie de ces pièges à $0,65 \pm 0,1$ eV sous la bande de conduction. Cette valeur est en accord avec un ancrage du niveau de Fermi 0,4 eV au-dessus de E_v . La nature de ces pièges a été identifiée comme étant due à l'or présent en surface des nanofils. De la même façon, les données d'Hasegawa *et al.* [263] (Figure ci-après) placent les niveaux dans le gap associés à l'or recouvrant partiellement une surface 111 entre 0,4 et 0,6 eV au-dessus de E_v .

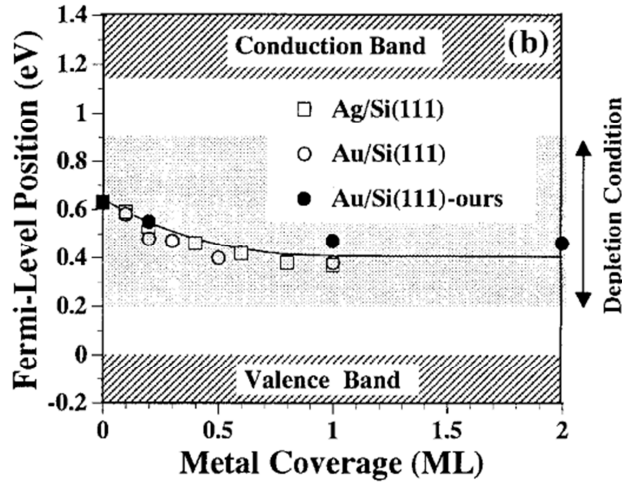


Figure V-21 : Position du niveau de Fermi au sein du gap en fonction du taux de recouvrement de la surface par l'or. Après une monocouche ce niveau est ancré à 0,4 eV au-dessus de la bande de valence.

Nous pouvons donc raisonnablement expliquer la courbure de bande déterminée en XPEEM en utilisant les taux de dopage nominaux par un ancrage du niveau de Fermi par des états dans le gap dus à de l'or présent en surface. La présence d'or en surface a déjà été mise directement en évidence par XPEEM par Bailly *et al.* sur des nanofils de silicium marqués par un effet de « tapering » (croissance radiale) relativement important [141]. Dans le cas des nanofils étudiés ici le « tapering » est très faible mais on ne peut pas pour autant totalement exclure l'absence d'or résiduel sur les flancs (provenant du catalyseur).

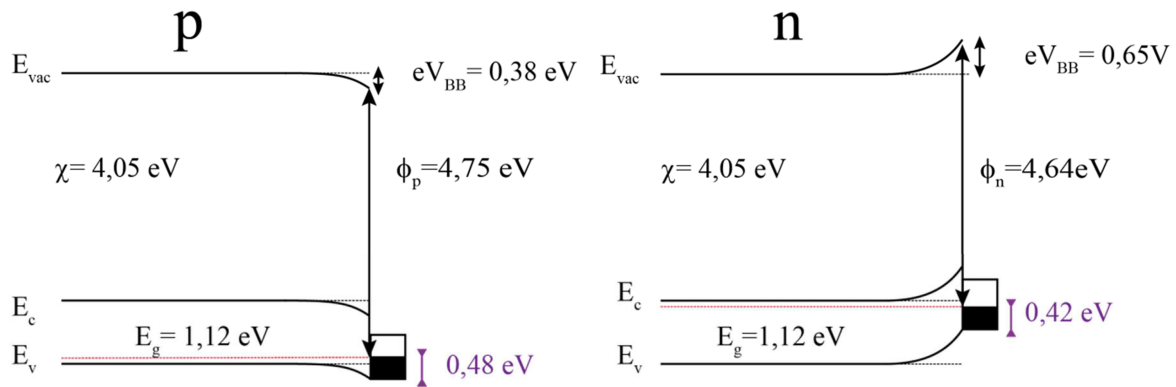


Figure V-22 : Diagramme de bande schématique des zones p et n présentant un ancrage du niveau de Fermi 0,4 eV au-dessus de la bande de valence.

Le schéma de la Figure V-22 met aussi en évidence le travail de sortie qu'on s'attendrait à mesurer. Nous constatons que la différence de travail entre la zone n et la zone p est très faible de l'ordre de 100 millivolts : ceci est cohérent qualitativement avec les mesures effectuées. Il semble donc raisonnable de pouvoir expliquer le très faible contraste de travail de sortie obtenu en KFM et XPEEM entre la zone n et la zone p par un ancrage du niveau de Fermi généré par des pièges liés à la présence d'or sur les flancs du nanofil. Nous ne pouvons, à ce stade de l'étude,

exclure la possibilité d'observer cet ancrage du niveau de Fermi à cause d'états de surface induits par la présence d'oxyde résiduel.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats issus d'une étude croisée en photoémission et en champ proche portant sur l'analyse du dopage de jonctions p-n à base de nanofils de silicium. Ces nanofils de silicium présentent un fort intérêt en termes de réduction d'énergie consommée pour les applications de transistor à effet tunnel (NW-TFET) ou de diode à effet tunnel (diode Esaki).

Une série de mesures préliminaires par microscopie SCM et MEB, a confirmé qualitativement d'une part, le type de dopage de part et d'autre de la jonction ($p : [B] = 4.10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$, $n : [P] = 9.10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$) et d'autre part, une répartition homogène des dopants sur chacune des zones dopées ainsi que le caractère abrupt de la jonction ($< 60 \text{ nm}$).

La cartographie du travail de sortie réalisée par XPEEM après désoxydation (HF 1%, 1 min) permet de mettre en évidence une faible variation ($\sim 30 \text{ meV}$) de part et d'autre de la jonction. Un comportement de type p est bien identifié sur la partie p de la jonction, avec un travail de sortie compris entre 5,07 eV et 5,12 eV selon les conditions d'analyse. Cependant, un comportement inattendu de type p est également observé sur la partie n de la jonction, avec un travail de sortie compris entre 5,04 eV et 5,10 eV. Ce faible contraste est également observé après désoxydation (HF 1%, 3 min) en microscopie KFM (typ. 30 meV).

A partir de l'interprétation fine des positions de l'énergie de liaison Si 2p et du maximum de la bande de valence mesurées par spectromicroscopie, la présence d'une courbure de bande importante est mise en évidence pour la partie p (+0,38 eV) et pour la partie n (-0,65 eV). Ces courbures de bande respectives conduisent à positionner un niveau de Fermi en surface à environ 0,4 - 0,5 eV (par rapport à la bande de valence) aussi bien dans la partie n que dans la partie p. Cet ancrage du niveau de Fermi coïncide à un niveau profond d'énergie induit par la présence de pièges identifiés comme étant dus à la présence du catalyseur d'or en surface des nanofils. Nous ne pouvons exclure à ce stade de l'étude une autre origine possible de l'ancrage du niveau de Fermi dû aux états de surface induits par la présence d'oxyde résiduel.

Conclusion et perspectives

Au cours de cette thèse, nous avons contribué à mettre au point une méthodologie de caractérisation physique pour l'étude « sans contact » du dopage dans des micro- et nanostructures filaires individuelles. Nous avons évalué les potentialités, les forces et les faiblesses de deux techniques complémentaires pour l'étude directe des propriétés de surface de fils semi-conducteurs dopés : la photoémission spatialement résolue (XPEEM) et le champ proche électrique (SCM, KFM).

Cette étude s'est déroulée dans un environnement particulier qu'est la Plate-forme de Nanocaractérisation de MINATEC. Celle-ci apporte certaines contraintes, à commencer par le fait que les matériaux à étudier sont souvent très loin de systèmes modèles. Ensuite, l'analyste n'en contrôle pas l'élaboration. Enfin, les matériaux peuvent être chargés d'un historique, issu des différents procédés technologiques mis en œuvre, dont l'influence sur les mesures sont difficilement prévisibles.

Au cours de cette étude nous nous sommes penchés dans un premier temps, sur les besoins de préparation et les difficultés de mesure inhérentes aux différentes méthodes de caractérisation pour l'étude des structures filaires

Le choix de ces substrats tout d'abord est régi par des contraintes précises nous limitant à des matériaux semiconducteurs. Le TiN et le silicium dopé ont ainsi été choisis en raison de leur qualité électrique. Ils possèdent néanmoins des recouvrements de niveaux de cœur avec les éléments des matériaux de nos fils qui perdront en contraste lors de l'imagerie des niveaux de cœur.

Le report des fils sur ces substrats a suivi deux voies, pour les nanofils la voie humide a été utilisée. Les nanofils sont soniqués dans une solution organique puis déposés sur le substrat par le dépôt de gouttellettes. Cette voie inapplicable pour les microfils, pour des raisons de diamètre, a été remplacée par une méthode sèche mécanique de frottement des substrats permettant le transfert des fils, ou occasionnellement l'emploi de micropinces.

Par la suite, il est nécessaire de traiter les fils en amont des analyses pour minimiser les aspects de contamination carbonée et d'oxydation. Pour ce faire nous avons employé chauffage, insolation UV et désoxydation chimique.

Enfin nous avons employé deux types de préparation pour des études précises, il s'agit du clivage et de l'usinage FIB. Grâce à ces méthodes nous avons mis à nu le cœur du fil dans l'intention de déterminer les taux de dopage au centre de ces structures.

Dans un second temps, nous avons effectué les études locales du dopage sur des microfils individuels semi-conducteurs dopés de structure hexagonale : d'une part, les microfils de Si dopés p au bore pour applications photovoltaïques à haut rendement ; d'autre part, les microfils de GaN fortement dopés n (Si), au-dessus de la transition de Mott, et utilisés dans l'éclairage à l'état solide.

La cartographie du travail de sortie local de fils de Si:B par XPEEM avec excitation UV ou VUV de laboratoire a permis de mettre clairement en évidence une hétérogénéité axiale reliée à un gradient intentionnel de taux de dopage. L'interprétation fine des valeurs obtenues se heurte cependant à certaines difficultés : la première est intrinsèque à la qualité cristalline de surface des facettes des microfils, dont l'examen par MEB révèle une rugosité de surface et un nombre important de facettes ; la seconde est due à la chimie de surface, qui montre la présence d'un oxyde résiduel. Nous avons également montré la sensibilité au choix de l'énergie d'excitation des valeurs de travail de sortie local mesurées : à basse énergie d'excitation (4.9 eV), la contribution des transitions directes près du niveau de Fermi, due aux états de surface conduit à très largement sous-estimer le travail de sortie, alors qu'à plus haute énergie d'excitation (21.2 eV), nous mesurons des valeurs cohérentes avec un comportement p . A l'issue de cette première étude, nous avons conclu qu'il était impératif de mettre en œuvre une approche plus rigoureuse et multi-techniques pour mieux appréhender le dopage de microfils individuels.

Nous avons mis en œuvre cette approche dans l'étude des microfils de GaN:Si présentant deux zones n aux taux de dopage différents (zone n^{++} et n). Nous avons conjointement mis en œuvre, sur deux fils élaborés dans des conditions sensiblement différentes, la SCM, la nano-sonde Auger et l'XPEEM à haute-résolution avec le rayonnement synchrotron.

La mesure SCM, menée sur un microfil correctement préparé, confirme le comportement n en surface et l'hétérogénéité axiale du dopage.

Nous avons montré l'importance de combiner la microscopie Auger et la spectromicroscopie haute-résolution du niveau de cœur Si2p pour mesurer l'incorporation en surface du Si et faire la part, suivant le fil étudié, entre dopage n intentionnel (Si en site substitutionnels Ga) et non-intentionnel (lacunes d'azote, oxygène en sites substitutionnels azote) : d'un fil à l'autre, à la fois le taux et les modes d'incorporation du silicium apparaissent ainsi très différents. L'exploitation de l'énergie d'excitation variable (de 160 à 825 eV) nous a permis des mesures à différentes profondeurs, pour constater notamment une hétérogénéité en profondeur (à l'échelle nanométrique) du dopage intentionnel, hétérogénéité qui dépend du type de fil étudié.

L'utilisation du rayonnement synchrotron a également permis d'appréhender en détails par XPEEM les propriétés électroniques de la surface des microfils, par l'étude des états près du niveau de Fermi et celle de la courbure de bande grâce à la mesure de l'effet de photovoltage de surface. La mesure du remplissage du bas de la bande de conduction, caractéristique d'un semi-conducteur dégénéré, semble ainsi pouvoir être corrélée qualitativement à l'incorporation variable du Si d'un fil à l'autre. La courbure de bande résiduelle varie également très sensiblement (de 0.35 à 0.8 eV) suivant le fil étudié, expliquant les valeurs des énergies de liaison Ga3d et des travaux de sortie mesurés.

Pour aller plus loin, nous avons voulu, par une démarche originale, étudier l'incorporation du silicium dans le volume des microfils de GaN, en travaillant sur microfils clivés suivant l'axe c ou tronçonnés par FIB suivant un plan radial. En combinant le ToF-SIMS et l'imagerie Auger haute-résolution, nous avons pu prouver de cette manière que l'incorporation du silicium se limite à la surface des microfils.

Enfin nous avons réalisé l'étude croisée en photoémission et en champ proche de jonctions p-n à base de nanofils de silicium dopés. Une série de mesures préliminaires par microscopie SCM et MEB, a confirmé qualitativement d'une part, le type de dopage de part et d'autre de la jonction ($p : [B] = 4.10^{18} \text{at.cm}^{-3}$, $n : [P] = 9.10^{18} \text{at.cm}^{-3}$) et d'autre part, une répartition homogène des dopants sur chacune des zones dopées ainsi que le caractère abrupte de la jonction ($< 60 \text{ nm}$).

La cartographie du travail de sortie réalisée par XPEEM après désoxydation (HF 1%, 1 min) permet de mettre en évidence une faible variation ($\sim 30 \text{ meV}$) de part et d'autre de la jonction. Un comportement de type p est bien identifié sur la partie p de la jonction, avec un travail de sortie compris entre 5,07 eV et 5,12 eV selon les conditions d'analyse. Cependant, un comportement inattendu de type p est également observé sur la partie n de la jonction, avec un travail de sortie compris entre 5,04 eV et 5,10 eV. Ce faible contraste est également observé après désoxydation (HF 1%, 3 min) en microscopie KFM (typ. 30 meV).

A partir de l'interprétation fine des positions de l'énergie de liaison Si 2p et du maximum de la bande de valence mesurées par spectromicroscopie, la présence d'une courbure de bande importante est mise en évidence pour la partie p (+0,38 eV) et pour la partie n (-0,65 eV). Ces courbures de bande respectives conduisent à positionner un niveau de Fermi en surface à environ 0,4 - 0,5 eV (par rapport à la bande de valence) aussi bien dans la partie n que dans la partie p. Cet ancrage du niveau de Fermi coïncide à un niveau profond d'énergie induit par la présence de pièges identifiée comme étant dus à la présence du catalyseur d'or en surface des nanofils. Nous ne pouvons exclure à ce stade de l'étude une autre origine possible de l'ancrage du niveau de Fermi dû aux états de surface induits par la présence d'oxyde résiduelle.

Ces résultats amènent de nouvelles problématiques qu'il pourrait s'avérer judicieux d'étudier :

- Dans un premier temps, il serait intéressant d'effectuer l'étude des microfils en photoluminescence localisée afin d'obtenir une idée plus précise des états dans le gap.
- Deuxièmement il est nécessaire d'optimiser les conditions de préparation pour les fils de silicium (nanofils et microfils) pour obtenir des surfaces d'étude les plus proches possibles des cas idéaux.
- Enfin, il peut être intéressant de polariser ces structures (création de contacts, et modification du bâti nécessaires) tout en effectuant les études XPEEM.

Bibliographie

1. Hanada, T., *Basic Properties of ZnO, GaN, and Related Materials*, in *Oxide and Nitride Semiconductors*, T. Yao and S.-K. Hong, Editors. 2009, Springer Berlin Heidelberg. p. 1-19.
2. Barke, I., et al., *Atomically precise self-assembly of one-dimensional structures on silicon*. Applied Surface Science, 2007. **254**(1): p. 4-11.
3. Thelander, C., et al., *Nanowire-based one-dimensional electronics*. Materials Today, 2006. **9**(10): p. 28-35.
4. Jain, S.C., M. Willander, and H. Maes, *Stresses and strains in epilayers, stripes and quantum structures of III - V compound semiconductors*. Semiconductor Science and Technology, 1996. **11**(5): p. 641.
5. Ryou, J.-H., et al., *Control of Quantum-Confined Stark Effect in InGaN-Based Quantum Wells*. Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of, 2009. **15**(4): p. 1080-1091.
6. Fan, Z., et al., *ZnO nanowire field-effect transistor and oxygen sensing property*. Applied Physics Letters, 2004. **85**(24): p. 5923-5925.
7. Boukai, A.I., et al., *Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials*. Nature, 2008. **451**(7175): p. 168-171.
8. Wang, D., B.A. Sheriff, and J.R. Heath, *Complementary Symmetry Silicon Nanowire Logic: Power-Efficient Inverters with Gain*. Small, 2006. **2**(10): p. 1153-1158.
9. Sanford, N.A., et al., *Studies of photoconductivity and field effect transistor behavior in examining drift mobility, surface depletion, and transient effects in Si-doped GaN nanowires in vacuum and air*. Journal of Applied Physics, 2013. **113**(17): p. 174306-16.
10. Wang, D. and H. Dai, *Germanium nanowires: from synthesis, surface chemistry, and assembly to devices*. Applied Physics A, 2006. **85**(3): p. 217-225.
11. Solanki, A., *Propriétés électriques et optiques des nanofils de silicium uniques*, 2012, Université de Grenoble.
12. Diarra, M., et al., *Ionization energy of donor and acceptor impurities in semiconductor nanowires: Importance of dielectric confinement*. Physical Review B, 2007. **75**(4): p. 045301.
13. Schmidt, V., S. Senz, and U. Gösele, *Influence of the Si/SiO₂ interface on the charge carrier density of Si nanowires*. Applied Physics A, 2007. **86**(2): p. 187-191.
14. Ramayya, E.B., et al., *Electron transport in silicon nanowires: The role of acoustic phonon confinement and surface roughness scattering*. Journal of Applied Physics, 2008. **104**(6): p. 063711-063711-12.
15. Schmidt, V., J.V. Wittemann, and U. Gösele, *Growth, Thermodynamics, and Electrical Properties of Silicon Nanowires*. Chemical Reviews, 2010. **110**(1): p. 361-388.
16. Huang, Y., et al., *Gallium Nitride Nanowire Nanodevices*. Nano Letters, 2002. **2**(2): p. 101-104.
17. Tchoulfian, P., et al., *High conductivity in Si-doped GaN wires*. Applied Physics Letters, 2013. **102**(12): p. 122116-4.
18. Rodrigues, J., et al., *A comparative study of photo-, cathodo- and ionoluminescence of GaN nanowires implanted with rare earth ions*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2013(0).
19. Giblin, J., V. Protasenko, and M. Kuno, *Wavelength Sensitivity of Single Nanowire Excitation Polarization Anisotropies Explained through a Generalized Treatment of Their Linear Absorption*. ACS Nano, 2009. **3**(7): p. 1979-1987.
20. Cao, L., et al., *Engineering light absorption in semiconductor nanowire devices*. Nat Mater, 2009. **8**(8): p. 643-647.
21. Stelzner, T., et al., *Silicon nanowire-based solar cells*. Nanotechnology, 2008. **19**(29): p. 295203.
22. Cao, L., et al., *Semiconductor Nanowire Optical Antenna Solar Absorbers*. Nano Letters, 2010. **10**(2): p. 439-445.
23. Solanki, A., et al., *Geometrical Control of Photocurrent in Active Si Nanowire Devices*. Nano Energy, 2012(0).
24. Shih, M.-Y., et al., *Strong broadband optical absorption in silicon nanowire films*. Journal of Nanophotonics, 2007. **1**(1): p. 013552-013552-10.

25. Xiang, Z., et al., *Using seed particle composition to control structural and optical properties of GaN nanowires*. Nanotechnology, 2012. **23**(28): p. 285603.
26. Chesin, J., X. Zhou, and S. Gradečak, *Light extraction in individual GaN nanowires on Si for LEDs*. 2012: p. 846703-846703.
27. Sercel, P.C. and K.J. Vahala, *Polarization dependence of optical absorption and emission in quantum wires*. Physical Review B, 1991. **44**(11): p. 5681-5691.
28. Qi, J., A.M. Belcher, and J.M. White, *Spectroscopy of individual silicon nanowires*. Applied Physics Letters, 2003. **82**(16): p. 2616-2618.
29. Chen, H.-Y., et al., *Polarized photoluminescence from single GaN nanorods: Effects of optical confinement*. Opt. Express, 2008. **16**(17): p. 13465-13475.
30. Bashouti, M.Y., et al., *Oxide-free hybrid silicon nanowires: From fundamentals to applied nanotechnology*. Progress in Surface Science, 2013. **88**(1): p. 39-60.
31. Feng, X., et al., *Vertically Aligned Single Crystal TiO₂ Nanowire Arrays Grown Directly on Transparent Conducting Oxide Coated Glass: Synthesis Details and Applications*. Nano Letters, 2008. **8**(11): p. 3781-3786.
32. Kayes, B.M., H.A. Atwater, and N.S. Lewis, *Comparison of the device physics principles of planar and radial p-n junction nanorod solar cells*. Journal of Applied Physics, 2005. **97**(11): p. 114302-11.
33. Ma, D.D.D., et al., *Small-Diameter Silicon Nanowire Surfaces*. Science, 2003. **299**(5614): p. 1874-1877.
34. Kinoshita, T., et al., *Observation of Micro-Magnetic Structures by Synchrotron Radiation Photoelectron Emission Microscopy*. Journal of the Physical Society of Japan, 2012. **82**(2): p. 021005.
35. Borschel, C., et al., *A New Route toward Semiconductor Nanospintronics: Highly Mn-Doped GaAs Nanowires Realized by Ion-Implantation under Dynamic Annealing Conditions*. Nano Letters, 2011: p. null-null.
36. Hochbaum, A.I., et al., *Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires*. Nature, 2008. **451**(7175): p. 163-167.
37. Wenga, G., et al., *Step-gate polysilicon nanowires field effect transistor compatible with CMOS technology for label-free DNA biosensor*. Biosensors and Bioelectronics, 2013. **40**(1): p. 141-146.
38. Tomas, B., et al., *Vertical wrap-gated nanowire transistors*. Nanotechnology, 2006. **17**(11): p. S227.
39. Wang, J., E. Polizzi, and M. Lundstrom, *A three-dimensional quantum simulation of silicon nanowire transistors with the effective-mass approximation*. Journal of Applied Physics, 2004. **96**(4): p. 2192-2203.
40. Schmidt, V., et al., *Realization of a Silicon Nanowire Vertical Surround-Gate Field-Effect Transistor*. Small, 2006. **2**(1): p. 85-88.
41. Vallett, A.L., et al., *Fabrication and Characterization of Axially Doped Silicon Nanowire Tunnel Field-Effect Transistors*. Nano Letters, 2010. **10**(12): p. 4813-4818.
42. Appenzeller, J., et al., *Toward Nanowire Electronics*. Electron Devices, IEEE Transactions on, 2008. **55**(11): p. 2827-2845.
43. Keun Hwi, C., et al. *Observation of Single Electron Tunneling and Ballistic Transport in Twin Silicon Nanowire MOSFETs (TSNWFETs) Fabricated by Top-Down CMOS Process*. in *Electron Devices Meeting, 2006. IEDM '06. International*. 2006.
44. Ph.Lorenzini, *Composants Actifs - Structure MOS / MOS-FET*, Polytech Nice-Sophia.
45. Wu, Y., et al., *Single-crystal metallic nanowires and metal/semiconductor nanowire heterostructures*. Nature, 2004. **430**(6995): p. 61-65.
46. Grzelakowski, K.P., *A flange on electron spectromicroscope with spherical deflector analyzer-simultaneous imaging of reciprocal and real spaces*. Ultramicroscopy, 2013(0).
47. Cui, Y., et al., *High performance silicon nanowire field effect transistors*. Nano Lett., 2003. **3**: p. 149-152.
48. Maedler, C., et al., *Tunable nanowire Wheatstone bridge for improved sensitivity in molecular recognition*. Applied Physics Letters, 2013. **102**(4): p. 043112-4.
49. Jokilaakso, N., et al., *Ultra-localized single cell electroporation using silicon nanowires*. Lab on a Chip, 2013. **13**(3): p. 336-339.
50. Georgiev, V.P., E.A. Towie, and A. Asenov, *Impact of Precisely Positioned Dopants on the Performance of an Ultimate Silicon Nanowire Transistor: A Full Three-Dimensional NEGF Simulation Study*. Electron Devices, IEEE Transactions on, 2013. **60**(3): p. 965-971.
51. Sellier, H., et al., *Transport Spectroscopy of a Single Dopant in a Gated Silicon Nanowire*. Physical Review Letters, 2006. **97**(20): p. 206805.
52. Fujii, T., et al., *Increase in the extraction efficiency of GaN-based light-emitting diodes via surface roughening*. Applied Physics Letters, 2004. **84**(6): p. 855-857.

53. Lin, C.-F., et al., *Enhanced light output in nitride-based light-emitting diodes by roughening the mesa sidewall*. Photonics Technology Letters, IEEE, 2005. **17**(10): p. 2038-2040.
54. Kawakami, Y., et al., *Dimensionality of Excitons in InGaN-Based Light Emitting Devices*. physica status solidi (a), 2000. **178**(1): p. 331-336.
55. Nishida, T., H. Saito, and N. Kobayashi, *Efficient and high-power AlGaIn-based ultraviolet light-emitting diode grown on bulk GaN*. Applied Physics Letters, 2001. **79**(6): p. 711-712.
56. Tsao, J.-Y., et al., *Solid-State Lighting: An Integrated Human Factors, Technology, and Economic Perspective*. Proceedings of the IEEE, 2010. **98**(7): p. 1162-1179.
57. Bavecov, A.L., et al., *GaN-based nanowires: From nanometric-scale characterization to light emitting diodes*. physica status solidi (a), 2010. **207**(6): p. 1425-1427.
58. Fan, J.-C., S.L. Chang, and Z. Xie, *ZnO-Based Light-Emitting Diodes*. Optoelectronics - Advanced Materials and Devices 2013.
59. Ye, B.-U., et al., *Enhancing Light Emission of Nanostructured Vertical Light-Emitting Diodes by Minimizing Total Internal Reflection*. Advanced Functional Materials, 2011. **22**(3): p. 632-639.
60. Wu, T.-H. and F.C.-N. Hong, *The growth of axially modulated p-n GaN nanowires by plasma-enhanced chemical vapor deposition*. Thin Solid Films. **529**(0): p. 128-132.
61. Johnson, J.C., et al., *Single gallium nitride nanowire lasers*. Nat Mater, 2002. **1**(2): p. 106-110.
62. Ristić, J., et al., *GaN/AlGaIn nanocavities with AlN/GaN Bragg reflectors grown in AlGaIn nanocolumns by plasma assisted MBE*. physica status solidi (a), 2005. **202**(3): p. 367-371.
63. Huang, M.H., et al., *Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers*. Science, 2001. **292**(5523): p. 1897-1899.
64. Duan, X., et al., *Single nanowire injection laser*. Nature, 2003. **421**: p. 241-245.
65. Tian, B.-Z., et al., *Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources*. Nature, 2007. **449**(7164): p. 885-U8.
66. Garnett, E.C., et al., *Dopant profiling and surface analysis of silicon nanowires using capacitance-voltage measurements*. Nat Nano, 2009. **4**(5): p. 311-314.
67. Kelzenberg, M.D., et al., *Enhanced absorption and carrier collection in Si wire arrays for photovoltaic applications*. Nat Mater, 2010. **9**(3): p. 239-244.
68. Sivakov, V., et al., *Silicon Nanowire-Based Solar Cells on Glass: Synthesis, Optical Properties, and Cell Parameters*. Nano Letters, 2009. **9**(4): p. 1549-1554.
69. Tobías, I., C. del Cañizo, and J. Alonso, *Crystalline Silicon Solar Cells and Modules*, in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering* 2011, John Wiley & Sons, Ltd. p. 265-313.
70. Gunawan, O. and S. Guha, *Characteristics of vapor-liquid-solid grown silicon nanowire solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009. **93**(8): p. 1388-1393.
71. Baek, S.-H., H.S. Jang, and J.H. Kim, *Characterization of optical absorption and photovoltaic properties of silicon wire solar cells with different aspect ratio*. Current Applied Physics, 2011. **11**(1, Supplement 1): p. S30-S33.
72. Boguslawski, P. and J. Bernholc, *Doping properties of C, Si, and Ge impurities in GaN and AlN*. Physical Review B, 1997. **56**(15): p. 9496-9505.
73. Hüfner, S., *Photoelectron Spectroscopy : Principles and Applications*, 3rd edition 2003: Springer.
74. Bardeen, J., *Theory of the Work Function. II. The Surface Double Layer*. Physical Review, 1936. **49**(9): p. 653-663.
75. Wigner, E. and J. Bardeen, *Theory of the Work Functions of Monovalent Metals*. Physical Review, 1935. **48**(1): p. 84-87.
76. Balkanski, M. and R.F. Wallis, *Semiconductor physics and applications* 2000, New York: Oxford University Press Inc.
77. Ashcroft, N.W. and N.D. Mermin, *Physique des solides* 2002: EDP Sciences.
78. Lang, N.D. and W. Kohn, *Theory of Metal Surfaces: Work Function*. Physical Review B, 1971. **3**(4): p. 1215-1223.
79. Kaja, K., *Développement de techniques nano-sondes pour la mesure du travail de sortie et application aux matériaux en microélectronique*, 2010, Université de Grenoble: Grenoble.
80. Himpsel, F.J., et al., *Microscopic structure of the SiO₂/Si interface*. Physical Review B, 1988. **38**(9): p. 6084.
81. Zhang, Z. and J.T. Yates, *Band Bending in Semiconductors: Chemical and Physical Consequences at Surfaces and Interfaces*. Chemical Reviews, 2012. **112**(10): p. 5520-5551.

-
82. Schlaf, R., et al., *Fermi level pinning on HF etched silicon surfaces investigated by photoelectron spectroscopy*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 1999. **17**(1): p. 164-169.
 83. Chevtchenko, S., et al., *Surface band bending of a-plane GaN studied by scanning Kelvin probe microscopy*. Applied Physics Letters, 2006. **88**(12): p. 122104-3.
 84. Garcia, M.A., et al., *Surface oxide relationships to band bending in GaN*. Applied Physics Letters, 2006. **88**(1): p. 013506-3.
 85. McEllistrem, M., et al., *Electrostatic sample-tip interactions in the scanning tunneling microscope*. Physical Review Letters, 1993. **70**(16): p. 2471-2474.
 86. Dev, K., et al., *Mechanism for coupling between properties of interfaces and bulk semiconductors*. Physical Review B, 2003. **68**(19): p. 195311.
 87. Favre, W., et al., *Study of the interfacial properties of amorphous silicon/n-type crystalline silicon heterojunction through static planar conductance measurements*. physica status solidi (c), 2010. **7**(3-4): p. 1037-1040.
 88. Schubert, E.F., *Physical Foundations of Solid-State Devices* 2007.
 89. Sze, S.M., *Physics of Semiconductor Devices* 1981.
 90. Schlitz, R.A., et al., *Correlating dopant distributions and electrical properties of boron-doped silicon nanowires*. Applied Physics Letters, 2009. **95**(16): p. 162101-3.
 91. Lew, K.-K., et al., *Structural and electrical properties of trimethylboron-doped silicon nanowires*. Applied Physics Letters, 2004. **85**(15): p. 3101-3103.
 92. Wang, Y., et al., *Use of Phosphine as an n-Type Dopant Source for Vapor-Liquid-Solid Growth of Silicon Nanowires*. Nano Letters, 2005. **5**(11): p. 2139-2143.
 93. Mora-Seró, I., et al., *Determination of carrier density of ZnO nanowires by electrochemical techniques*. Appl. Phys. Lett., 2006. **89**(20): p. 203117.
 94. Fan, J., et al., *Control of the doping concentration, morphology and optoelectronic properties of vertically aligned chlorine-doped ZnO nanowires*. Acta Materialia, 2011. **59**(17): p. 6790-6800.
 95. Rousset, J., E. Saucedo, and D. Lincot, *Extrinsic Doping of Electrodeposited Zinc Oxide Films by Chlorine for Transparent Conductive Oxide Applications*. Chemistry of Materials, 2009. **21**(3): p. 534-540.
 96. Eisenhawer, B. and et al., *Growth of doped silicon nanowires by pulsed laser deposition and their analysis by electron beam induced current imaging*. Nanotechnology, 2011. **22**(7): p. 075706.
 97. Bauer, J., et al., *Electrical properties of nominally undoped silicon nanowires grown by molecular-beam epitaxy*. Applied Physics Letters, 2007. **90**(1): p. 012105-3.
 98. Hoffmann, S., et al., *Axial p-n Junctions Realized in Silicon Nanowires by Ion Implantation*. Nano Letters, 2009. **9**(4): p. 1341-1344.
 99. Thunich, S., et al., *Photocurrent and photoconductance properties of a GaAs nanowire*. Applied Physics Letters, 2009. **95**(8): p. 083111-3.
 100. Chepelianskii, A.D., et al., *Contactless photoconductivity measurements on (Si) nanowires*. Applied Physics Letters, 2010. **96**(5): p. 052118-3.
 101. Rougieux, F.E., et al., *A Contactless Method for Determining the Carrier Mobility Sum in Silicon Wafers*. Photovoltaics, IEEE Journal of, 2011. **2**(1): p. 41-46.
 102. Murthy, D.H.K., et al., *Efficient photogeneration of charge carriers in silicon nanowires with a radial doping gradient*. Nanotechnology, 2011. **22**(31): p. 315710.
 103. Agrawal, R., et al., *Characterizing Atomic Composition and Dopant Distribution in Wide Band Gap Semiconductor Nanowires Using Laser-Assisted Atom Probe Tomography*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(36): p. 17688-17694.
 104. Ukraintsev, V.A., et al. *High-resolution two-dimensional dopant characterization using secondary ion mass spectrometry*. in *Papers from the fifth international workshop on the measurement, characterization, and modeling of ultra-shallow doping profiles in semiconductors*. 2000. Research Triangle Park, North Carolina (USA): AVS.
 105. Ingole, S., et al., *Ex situ doping of silicon nanowires with boron*. Journal of Applied Physics, 2008. **103**(10): p. 104302-8.
 106. Prosa, T.J., et al., *Characterization of dilute species within CVD-grown silicon nanowires doped using trimethylboron: protected lift-out specimen preparation for atom probe tomography*. Journal of Microscopy, 2010. **239**(2): p. 92-98.
 107. Pung, S.-Y., et al., *In situ doping of ZnO nanowires using aerosol-assisted chemical vapour deposition*. Nanotechnology, 2010. **21**(34): p. 345602.
 108. Koester, R., et al., *M-Plane Core-Shell InGaN/GaN Multiple-Quantum-Wells on GaN Wires for Electroluminescent Devices*. Nano Letters, 2011. **11**(11): p. 4839-4845.
-

109. Perea, D.E., et al., *Tomographic analysis of dilute impurities in semiconductor nanostructures*. Journal of Solid State Chemistry, 2008. **181**(7): p. 1642-1649.
110. Xu, T., et al., *Growth of Si nanowires on micropillars for the study of their dopant distribution by atom probe tomography*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2008. **26**(6): p. 1960-1963.
111. Perea, D.E., et al., *Direct measurement of dopant distribution in an individual vapour-liquid-solid nanowire*. Nat Nano, 2009. **4**(5): p. 315-319.
112. Perea, D.E., et al., *Composition analysis of single semiconductor nanowires using pulsed-laser atom probe tomography*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2006. **85**(3): p. 271-275.
113. Kelly, T.F. and M.K. Miller, *Invited Review Article: Atom probe tomography*. Review of Scientific Instruments, 2007. **78**(3): p. 031101-20.
114. Roussel, M., et al., *Atomic scale investigation of silicon nanowires and nanoclusters*. Nanoscale Research Letters 2011. **6**(1): p. 271.
115. Imamura, G., et al., *Raman Characterization of Active B-Concentration Profiles in Individual p-Type/Intrinsic and Intrinsic/p-Type Si Nanowires*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(25): p. 10901-10906.
116. Stöckle, R.M., et al., *Nanoscale chemical analysis by tip-enhanced Raman spectroscopy*. Chemical Physics Letters, 2000. **318**(1-3): p. 131-136.
117. Kawashima, T., et al., *Raman Scattering Studies of Electrically Active Impurities in in Situ B-Doped Silicon Nanowires: Effects of Annealing and Oxidation*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(42): p. 15160-15165.
118. Barjon, J., et al., *Cathodoluminescence as a tool to determine the phosphorus concentration in diamond*. physica status solidi (a), 2007. **204**(9): p. 2965-2970.
119. Shao, M., et al., *Nitrogen-doped silicon nanowires: Synthesis and their blue cathodoluminescence and photoluminescence*. Applied Physics Letters, 2009. **95**(14): p. 143110-3.
120. Bergbauer, W., et al., *Continuous-flux MOVPE growth of position-controlled N-face GaN nanorods and embedded InGaN quantum wells*. Nanotechnology, 2010. **21**(30): p. 305201.
121. Cooper, D., et al., *Experimental off-axis electron holography of focused ion beam-prepared Si [bold p]-[bold n] junctions with different dopant concentrations*. Journal of Applied Physics, 2008. **104**(6): p. 064513-8.
122. den Hertog, M.I., et al., *Mapping Active Dopants in Single Silicon Nanowires Using Off-Axis Electron Holography*. Nano Letters, 2009. **9**(11): p. 3837-3843.
123. Ou, X., et al., *Carrier Profiling of Individual Si Nanowires by Scanning Spreading Resistance Microscopy*. Nano Letters, 2009. **10**(1): p. 171-175.
124. Staii, C., A.T. Johnson, and N.J. Pinto, *Quantitative Analysis of Scanning Conductance Microscopy*. Nano Letters, 2004. **4**(5): p. 859-862.
125. Douheret, O., S. Bonsels, and S. Anand, *Determination of spatial resolution in atomic-force-microscopy-based electrical characterization techniques using quantum well structures*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2005. **23**(1): p. 61-65.
126. Biberger, R., et al., *Intermittent-contact scanning capacitance microscopy versus contact mode SCM applied to 2D dopant profiling*. Microelectronics Reliability, 2008. **48**(8-9): p. 1339-1342.
127. Ruda, H.E. and A. Shik, *Scanning capacitance microscopy of nanostructures*. Physical Review B, 2005. **71**(7): p. 075316.
128. Murray, H., et al., *Analytic description of scanning capacitance microscopy*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2007. **25**(4): p. 1340-1352.
129. Celle, C., et al., *Controlled in Situ n-Doping of Silicon Nanowires during VLS Growth and Their Characterization by Scanning Spreading Resistance Microscopy*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **114**(2): p. 760-765.
130. Latu-Romain, E., et al., *Optical and electrical characterizations of vertically integrated ZnO nanowires*. Microelectronics Journal, 2009. **40**(2): p. 224-228.
131. Celle, C., et al., *Highly end-doped silicon nanowires for field-effect transistors on flexible substrates*. Nanoscale, 2010. **2**(5).
132. Schulze, A., et al., *Observation of diameter dependent carrier distribution in nanowire-based transistors*. Nanotechnology, 2011. **22**(18): p. 185701.
133. Chevalier, N., et al., *Electrical Measurements By Scanning Spreading Resistance Microscopy: Application To Carbon Nanofibers And Si Nanowires*. AIP Conference Proceedings, 2009. **1173**(1): p. 285-289.

-
134. Koren, E., N. Berkovitch, and Y. Rosenwaks, *Measurement of Active Dopant Distribution and Diffusion in Individual Silicon Nanowires*. Nano Letters, 2010. **10**(4): p. 1163-1167.
 135. Koren, E., et al., *Nonuniform doping distribution along silicon nanowires measured by Kelvin probe force microscopy and scanning photocurrent microscopy*. Applied Physics Letters, 2009. **95**(9): p. 092105-3.
 136. Koren, E., et al., *Direct Measurement of Individual Deep Traps in Single Silicon Nanowires*. Nano Letters, 2011. **11**(6): p. 2499-2502.
 137. Koren, E., et al., *Obtaining Uniform Dopant Distributions in VLS-Grown Si Nanowires*. Nano Letters, 2011. **11**(1): p. 183-187.
 138. Liu, C., et al., *Light-Induced Charge Transport within a Single Asymmetric Nanowire*. Nano Letters, 2011. **11**(9): p. 3755-3758.
 139. Niebelschutz, M., et al., *Work function analysis of GaN-based lateral polarity structures by Auger electron energy measurements*. Journal of Applied Physics, 2006. **100**(7): p. 074909-3.
 140. Imanishi, A., E. Tsuji, and Y. Nakato, *Dependence of the work function of TiO₂ (Rutile) on crystal faces, studied by a scanning auger microprobe*. Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(5): p. 2128-2132.
 141. Bailly, A., et al., *Direct Quantification of Gold along a Single Si Nanowire*. Nano Letters, 2008. **8**(11): p. 3709-3714.
 142. Lavayssière, M., et al., *Electrical and physical topography in energy-filtered photoelectron emission microscopy of two-dimensional silicon pn junctions*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2013. **186**(0): p. 30-38.
 143. Lavayssière, M., *Electrical and chemical mapping of silicon pn junctions using energy-filtered X-ray PhotoElectron Emission Microscopy*, 2011, Université de Grenoble.
 144. Hjort, M., et al., *Doping profile of InP nanowires directly imaged by photoemission electron microscopy*. Applied Physics Letters, 2011. **99**(23): p. 233113-3.
 145. Hjort, M., et al., *Surface Chemistry, Structure, and Electronic Properties from Microns to the Atomic Scale of Axially Doped Semiconductor Nanowires*. ACS Nano, 2012. **6**(11): p. 9679-9689.
 146. Hertz, H., *Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung*. Annalen der Physik, 1887. **267**(8): p. 983-1000.
 147. Einstein, A., *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*. Annalen der Physik, 1905. **322**(6): p. 132-148.
 148. Berglund, C.N. and W.E. Spicer, *Photoemission Studies of Copper and Silver: Theory*. Physical Review, 1964. **136**(4A): p. A1030-A1044.
 149. Yeh, J.J., *Atomic Calculation of Photoionization Cross-Sections and Asymmetry Parameters* 1993, Langhorne, PE (USA): Gordon and Breach Science Publishers.
 150. Yeh, J.J. and I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. 1985.
 151. Tanuma, S., C.J. Powell, and D.R. Penn, *Calculations of electron inelastic mean free paths. IX. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range*. Surface and Interface Analysis, 2011. **43**(3): p. 689-713.
 152. Powell, C.J., et al., *Effects of elastic and inelastic electron scattering on quantitative surface analyses by AES and XPS*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1994. **68**(0): p. 605-616.
 153. Reshchikov, M.A., M. Foussekis, and A.A. Baski, *Surface photovoltage in undoped n-type GaN*. Journal of Applied Physics, 2010. **107**(11): p. 113535-13.
 154. Kronik, L. and Y. Shapira, *Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications*. Surface Science Reports, 1999. **37**(1-5): p. 1-206.
 155. Brüche, E., *Elektronenmikroskopische Abbildung mit lichtelektrischen Elektronen*. Zeitschrift für Physik, 1933. **86**(7-8): p. 448-450.
 156. Rempfer, G.F., K.K. Nadakavukaren, and O.H. Griffith, *Depth of field in emission microscopy*. Ultramicroscopy, 1980. **5**(1-3): p. 449-457.
 157. Schönhense, G., et al., *Time-Resolved Photoemission Electron Microscopy*, in *Advances in Imaging and Electron Physics*, H. Peter, Editor 2006, Elsevier. p. 159-323.
 158. Schönhense, G. and H.J. Elmers, *PEEM with high time resolution—imaging of transient processes and novel concepts of chromatic and spherical aberration correction*. Surface and Interface Analysis, 2006. **38**(12-13): p. 1578-1587.
 159. Suzuki, S., et al., *Work functions of individual single-walled carbon nanotubes*. Applied Physics Letters, 2004. **85**(1): p. 127-129.
 160. Heun, S., et al., *Valence band alignment and work function of heteroepitaxial nanocrystals on GaAs(001)*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2001. **19**(6): p. 2057-2062.
-

-
161. Kromker, B., et al., *Development of a momentum microscope for time resolved band structure imaging*. Review of Scientific Instruments, 2008. **79**(5): p. 053702-053702-7.
 162. Fujikawa, Y., T. Sakurai, and R.M. Tromp, *Micrometer-scale band mapping of single silver islands in real and reciprocal space*. Physical Review B, 2009. **79**(12): p. 121401.
 163. Douillard, L., et al., *Short Range Plasmon Resonators Probed by Photoemission Electron Microscopy*. Nano Letters, 2008. **8**(3): p. 935-940.
 164. Jingquan, L., et al., *Time of flight-photoemission electron microscope for ultrahigh spatiotemporal probing of nanoplasmonic optical fields*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009. **21**(31): p. 314005.
 165. Anders, S., et al., *Photoemission electron microscope for the study of magnetic materials*. Review of Scientific Instruments, 1999. **70**(10): p. 3973-3981.
 166. Stohr, J. and S. Anders, *X-ray spectro-microscopy of complex materials and surfaces*. IBM Journal of Research and Development, 2000. **44**(4): p. 535-551.
 167. Tromp, R.M., et al., *A new aberration-corrected, energy-filtered LEEM/PEEM instrument II. Operation and results*. Ultramicroscopy, 2013. **127**(0): p. 25-39.
 168. Escher, M. and et al., *NanoESCA: a novel energy filter for imaging x-ray photoemission spectroscopy*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2005. **17**(16): p. S1329.
 169. Escher, M., et al., *NanoESCA: imaging UPS and XPS with high energy resolution*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2005. **144-147**: p. 1179-1182.
 170. Escher, M., et al., *Applications of high lateral and energy resolution imaging XPS with a double hemispherical analyser based spectromicroscope*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2010. **178-179**: p. 303-316.
 171. Tromp, R.M., *Characterization of the cathode objective lens by Real-Space Microspot Low Energy Electron Diffraction*. Ultramicroscopy, (0).
 172. Bailly, A. and et al., *Aspects of lateral resolution in energy-filtered core level photoelectron emission microscopy*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009. **21**(31): p. 314002.
 173. Renault, O., et al., *Work-function imaging of oriented copper grains by photoemission*. Surface and Interface Analysis, 2006. **38**(4): p. 375-377.
 174. Renault, O., et al., *Core level photoelectron spectromicroscopy with Al K[alpha]1 excitation at 500 nm spatial resolution*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2009. **171**(1-3): p. 68-71.
 175. Renault, O., et al., *Energy-filtered XPEEM with NanoESCA using synchrotron and laboratory X-ray sources: Principles and first demonstrated results*. Surface Science, 2007. **601**(20): p. 4727-4732.
 176. Vanacore, G., *Investigation of Ge Surface diffusion and SiGe nanostructures by spectro-microscopy techniques*, 2011, Politecnico Di Milano.
 177. Heun, S., et al., *Core-level photoelectron spectroscopy from individual heteroepitaxial nanocrystals on GaAs(001)*. Physical Review B, 2001. **63**(12): p. 125335.
 178. Nepijko, S.A., et al., *Imaging of three-dimensional objects in emission electron microscopy*. Journal of Microscopy, 2001. **202**(3): p. 480-487.
 179. Nepijko, S.A., et al., *Resolution deterioration in emission electron microscopy due to object roughness*. Annalen Der Physik, 2000. **9**(6): p. 441-451.
 180. Binnig, G., et al., *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*, in *Scanning Tunneling Microscopy*, H. Neddermeyer, Editor 1982, Springer Netherlands. p. 31-35.
 181. Binnig, G., C.F. Quate, and C. Gerber, *Atomic Force Microscope*. Physical Review Letters, 1986. **56**(9): p. 930-933.
 182. Giessibl, F.J., *Atomic Resolution of the Silicon (111)-(7x7) Surface by Atomic Force Microscopy*. Science, 1995. **267**(5194): p. 68-71.
 183. Garcia, R. and R. Pérez, *Dynamic atomic force microscopy methods*. Surface Science Reports, 2002. **47**(6-8): p. 197-301.
 184. Martin, Y., C.C. Williams, and H.K. Wickramasinghe, *Atomic force microscope-force mapping and profiling on a sub 100-[Å-ring] scale*. Journal of Applied Physics, 1987. **61**(10): p. 4723-4729.
 185. Sugimoto, Y., et al., *Dynamic force spectroscopy using cantilever higher flexural modes*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(9): p. -.
 186. Morita, S.W., R.; Meyer, E., *Noncontact Atomic Force Microscopy* 2002, Germany: Springer.
 187. Albrecht, T.R., et al., *Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity*. Journal of Applied Physics, 1991. **69**(2): p. 668-673.
 188. Lin, Y., *Optimisation de la mesure du travail de sortie par microscopie à sonde locale sous vide : application aux dispositifs avancés*, 2012, Université de Grenoble.
-

-
189. Kaja, K., et al., *Effects of Experimental Parameters on the Work Function Measurement: A Kelvin Force Microscopy Study*. AIP Conference Proceedings, 2009. **1173**(1): p. 224-228.
190. Koley, G. and M.G. Spencer, *Surface potential measurements on GaN and AlGaIn/GaN heterostructures by scanning Kelvin probe microscopy*. Journal of Applied Physics, 2001. **90**(1): p. 337-344.
191. Liscio, A., et al., *Tip-Sample Interactions in Kelvin Probe Force Microscopy: Quantitative Measurement of the Local Surface Potential*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(44): p. 17368-17377.
192. Barbet, S., et al., *Surface potential of n- and p-type GaN measured by Kelvin force microscopy*. Applied Physics Letters, 2008. **93**(21): p. -.
193. Borowik, L., *Étude de propriétés électroniques de nanostructures par microscopie à force atomique sous ultra-vide*, 2009, Université des Sciences et Technologies de Lille: Lille.
194. Gil, A., et al., *Electrostatic force gradient signal: resolution enhancement in electrostatic force microscopy and improved Kelvin probe microscopy*. Nanotechnology, 2003. **14**(2): p. 332.
195. Elias, G., et al., *The role of the cantilever in Kelvin probe force microscopy measurements*. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2011. **2**: p. 252-260.
196. Ligor, O., *Reliability of the Scanning Capacitance Microscopy and Spectroscopy for the nanoscale characterization of semiconductors and dielectrics*, 2010, INSA Lyon.
197. Hagenhoff, B., et al., *Time of flight secondary ion mass spectrometry of insulators with pulsed charge compensation by low energy electrons*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1989. **7**(5): p. 3056-3064.
198. Benninghoven, A., *Chemical Analysis of Inorganic and Organic Surfaces and Thin Films by Static Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS)*. Angewandte Chemie International Edition in English, 1994. **33**(10): p. 1023-1043.
199. Yokoyama, H., et al., *Structure and Diffusion of Asymmetric Diblock Copolymers in Thin Films: A Dynamic Secondary Ion Mass Spectrometry Study*. Macromolecules, 1998. **31**(25): p. 8826-8830.
200. Iltgen, K., et al., *Optimized time-of-flight secondary ion mass spectrometry depth profiling with a dual beam technique*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1997. **15**(3): p. 460-464.
201. Sungchul, J. and F.B. Daniel, *Adhesion mechanisms of nanoparticle silver to substrate materials: identification*. Nanotechnology, 2010. **21**(5): p. 055204.
202. Heim, L.-O., et al., *Adhesion and Friction Forces between Spherical Micrometer-Sized Particles*. Physical Review Letters, 1999. **83**(16): p. 3328-3331.
203. Higashi, G.S., et al., *Ideal hydrogen termination of the Si (111) surface*. Applied Physics Letters, 1990. **56**(7): p. 656-658.
204. Takahagi, T., et al., *The formation of hydrogen passivated silicon single-crystal surfaces using ultraviolet cleaning and HF etching*. Journal of Applied Physics, 1988. **64**(7): p. 3516-3521.
205. Kohen, D., *Etude des nanofils de silicium et de leur intégration dans des systèmes de récupération d'énergie photovoltaïque*, 2012, Université de Grenoble.
206. Morin, C., et al., *Patterned growth of high aspect ratio silicon wire arrays at moderate temperature*. Journal of Crystal Growth, 2011. **321**(1): p. 151-156.
207. Bavencove, A.L., et al., *Light emitting diodes based on GaN core/shell wires grown by MOVPE on n-type Si substrate*. Electronics Letters, 2011. **47**(13): p. 765-767.
208. Fritze, S., et al., *High Si and Ge n-type doping of GaN doping - Limits and impact on stress*. Applied Physics Letters, 2012. **100**(12): p. -.
209. Romano, L.T., et al., *Effect of Si doping on strain, cracking, and microstructure in GaN thin films grown by metalorganic chemical vapor deposition*. Journal of Applied Physics, 2000. **87**(11): p. 7745-7752.
210. Chen, H., et al., *Indium incorporation and surface segregation during InGaIn growth by molecular beam epitaxy*. MRS Online Proceedings Library, 2000. **639**: p. null-null.
211. Keating, S., et al., *Effects of Substrate Temperature on Indium Gallium Nitride Nanocolumn Crystal Growth*. Crystal Growth & Design, 2010. **11**(2): p. 565-568.
212. Sumner, J., et al., *Assessment of the performance of scanning capacitance microscopy for n-type gallium nitride*. Journal of Vacuum Science & Technology B, 2008. **26**(2): p. 611-617.
213. Lamhamdi, M., et al., *Carrier profiling in Si-implanted gallium nitride by Scanning Capacitance Microscopy*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2012. **275**(0): p. 37-40.
214. Van de Walle, C.G. and J. Neugebauer, *First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides*. Journal of Applied Physics, 2004. **95**(8): p. 3851-3879.
-

-
215. Schneider, C.M. and C.S. Fadley, *Magnetic spectroscopies*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2013. **189**(0): p. 127-128.
 216. Tracy, K.M., et al., *Electrical and chemical characterization of the Schottky barrier formed between clean n-GaN(0001) surfaces and Pt, Au, and Ag*. Journal of Applied Physics, 2003. **94**(6): p. 3939-3948.
 217. Cook, J.T.E., et al., *Band offset measurements of the Si[sub 3]N[sub 4]/GaN (0001) interface*. Journal of Applied Physics, 2003. **94**(6): p. 3949-3954.
 218. Moore, W.J., et al., *Identification of Si and O donors in hydride-vapor-phase epitaxial GaN*. Applied Physics Letters, 2001. **79**(16): p. 2570-2572.
 219. Meyer, B.K., D.M. Hofmann, and H. Alves, *Defects and defect identification in group III-nitrides*. Materials Science and Engineering: B, 2000. **71**(1â€“3): p. 69-76.
 220. Kaufmann, U., et al., *Origin of defect-related photoluminescence bands in doped and nominally undoped GaN*. Physical Review B, 1999. **59**(8): p. 5561-5567.
 221. Gotz, W., et al., *Activation energies of Si donors in GaN*. Applied Physics Letters, 1996. **68**(22): p. 3144-3146.
 222. Götz, W., et al., *Hall-effect characterization of III-V nitride semiconductors for high efficiency light emitting diodes*. Materials Science and Engineering: B, 1999. **59**(1â€“3): p. 211-217.
 223. Kočan, M., et al., *Surface Potential at as-Grown GaN(0001) MBE Layers*. physica status solidi (b), 2002. **234**(3): p. 773-777.
 224. Yang, J., et al., *Comparative band alignment of plasma-enhanced atomic layer deposited high-k dielectrics on gallium nitride*. Journal of Applied Physics, 2012. **112**(5): p. -.
 225. Wu, C.I., et al., *GaN (0001)-(1 × 1) surfaces: Composition and electronic properties*. Journal of Applied Physics, 1998. **83**(8): p. 4249-4252.
 226. Falta, J., et al., *Ultra-thin high-quality silicon nitride films on Si(111)*. EPL (Europhysics Letters), 2011. **94**(1): p. 16003.
 227. Kohler, K., et al., *The surface potential of GaN:Si*. Journal of Applied Physics, 2008. **103**(2): p. 023706-5.
 228. Kornitzer, K., et al., *Photoluminescence and reflectance spectroscopy of excitonic transitions in high-quality homoepitaxial GaN films*. Physical Review B, 1999. **60**(3): p. 1471-1473.
 229. Polenta, L., A. Castaldini, and A. Cavallini, *Defect characterization in GaN: Possible influence of dislocations in the yellow-band features*. Journal of Applied Physics, 2007. **102**(6): p. -.
 230. Dou, Y., et al., *Band-gap shrinkage in n-type-doped CdO probed by photoemission spectroscopy*. Physical Review B, 1997. **55**(20): p. R13381-R13384.
 231. Hamberg, I., et al., *Band-gap widening in heavily Sn-doped In₂O₃*. Physical Review B, 1984. **30**(6): p. 3240-3249.
 232. Reynolds, D.C., D.C. Look, and B. Jogai, *Combined effects of screening and band gap renormalization on the energy of optical transitions in ZnO and GaN*. Journal of Applied Physics, 2000. **88**(10): p. 5760-5763.
 233. Lu, J.G., et al., *Carrier concentration dependence of band gap shift in n-type ZnO:Al films*. Journal of Applied Physics, 2007. **101**(8): p. -.
 234. Christou, V., et al., *High resolution x-ray photoemission study of plasma oxidation of indium–tin–oxide thin film surfaces*. Journal of Applied Physics, 2000. **88**(9): p. 5180-5187.
 235. Yoshikawa, M., et al., *Band-gap renormalization and band filling in Si-doped GaN films studied by photoluminescence spectroscopy*. Journal of Applied Physics, 1999. **86**(8): p. 4400-4402.
 236. Moysés Araújo, C., et al., *Electrical resistivity, MNM transition and band-gap narrowing of cubic GaN:Si*. Microelectronics Journal, 2002. **33**(4): p. 365-369.
 237. Nagai, T., T.J. Inagaki, and Y. Kanemitsu, *Band-gap renormalization in highly excited GaN*. Applied Physics Letters, 2004. **84**(8): p. 1284-1286.
 238. Chen, H.-Y., et al., *Size-dependent persistent photocurrent and surface band bending in m-axial GaN nanowires*. Physical Review B, 2011. **84**(20): p. 205443.
 239. Perlín, P., et al., *Determination of the effective mass of GaN from infrared reflectivity and Hall effect*. Applied Physics Letters, 1996. **68**(8): p. 1114-1116.
 240. Chen, G.D., et al., *Fundamental optical transitions in GaN*. Applied Physics Letters, 1996. **68**(20): p. 2784-2786.
 241. Sanford, N.A., et al., *Studies of photoconductivity and field effect transistor behavior in examining drift mobility, surface depletion, and transient effects in Si-doped GaN nanowires in vacuum and air*. Journal of Applied Physics, 2013. **113**(17): p. -.
-

-
242. Chen, C.-C., et al., *Catalytic Growth and Characterization of Gallium Nitride Nanowires*. Journal of the American Chemical Society, 2001. **123**(12): p. 2791-2798.
243. Wetzels, C., et al., *Pressure Induced Deep Gap State of Oxygen in GaN*. Physical Review Letters, 1997. **78**(20): p. 3923-3926.
244. Ganchenkova, M.G. and R.M. Nieminen, *Nitrogen Vacancies as Major Point Defects in Gallium Nitride*. Physical Review Letters, 2006. **96**(19): p. 196402.
245. Laaksonen, K., M.G. Ganchenkova, and R.M. Nieminen, *Vacancies in wurtzite GaN and AlN*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009. **21**(1): p. 015803.
246. Xu, X., et al., *Residual donors and compensation in metalorganic chemical vapor deposition as-grown n-GaN*. Journal of Applied Physics, 2001. **90**(12): p. 6130-6134.
247. Björk, M.T., et al., *Silicon nanowire tunneling field-effect transistors*. Applied Physics Letters, 2008. **92**(19): p. -.
248. Bhuiwala, K.K., J. Schulze, and I. Eisele. *Vertical tunnel field-effect transistor with bandgap modulation and workfunction engineering*. in *Solid-State Device Research conference, 2004. ESSDERC 2004. Proceeding of the 34th European*. 2004.
249. Schmid, H., et al., *Silicon Nanowire Esaki Diodes*. Nano Letters, 2012. **12**(2): p. 699-703.
250. Baron, T., et al., *Si nanowire growth and characterization using a microelectronics-compatible catalyst: PtSi*. Applied Physics Letters, 2006. **89**(23): p. -.
251. Dhulluin, F., et al., *Critical condition for growth of silicon nanowires*. Journal of Applied Physics, 2007. **102**(9): p. -.
252. den Hertog, M.I., et al., *Control of Gold Surface Diffusion on Si Nanowires*. Nano Letters, 2008. **8**(5): p. 1544-1550.
253. Salem, B., et al., *Self-connected horizontal silicon nanowire field effect transistor*. Solid State Communications, 2009. **149**(19-20): p. 799-801.
254. Li, N., T.Y. Tan, and U. Gösele, *Transition region width of nanowire hetero- and pn-junctions grown using vapor-liquid-solid processes*. Applied Physics A, 2008. **90**(4): p. 591-596.
255. Chen, W.H., et al., *Growth rate model and doping metrology by atom probe tomography in silicon nanowire*. Physica Status Solidi C, 2011. **8**(3): p. 771-774774.
256. Gentile, P., et al., *Effect of HCl on the doping and shape control of silicon nanowires*. Nanotechnology, 2012. **23**(21): p. 215702.
257. Oehler, F., et al., *The effects of HCl on silicon nanowire growth: surface chlorination and existence of a 'diffusion-limited minimum diameter'*. Nanotechnology, 2009. **20**(47): p. 475307.
258. Elliott, S.L., R.F. Broom, and C.J. Humphreys, *Dopant profiling with the scanning electron microscope—A study of Si*. Journal of Applied Physics, 2002. **91**(11): p. 9116-9122.
259. Venables, D., H. Jain, and D.C. Collins, *Secondary electron imaging as a two-dimensional dopant profiling technique: Review and update*. Journal of Vacuum Science & Technology B, 1998. **16**(1): p. 362-366.
260. Kazemian, P., C. Rodenburg, and C.J. Humphreys, *Effect of experimental parameters on doping contrast of Si p-n junctions in a FEG-SEM*. Microelectronic Engineering, 2004. **73-74**(0): p. 948-953.
261. Ying, W.B., et al., *The chemical composition changes of silicon and phosphorus in the process of native oxide formation of heavily phosphorus doped silicon*. Applied Surface Science, 2001. **181**(1-2): p. 1-14.
262. Mizokawa, Y., et al., *Phosphorus redistribution in the surface region of heavily phosphorus doped silicon*. Applied Surface Science, 1996. **100-101**(0): p. 561-565.
263. Hasegawa, S., et al., *Structures and electronic transport on silicon surfaces*. Progress in Surface Science, 1999. **60**(5-8): p. 89-257.
264. Zagonel, L.F. and et al., *Orientation-dependent work function of in situ annealed strontium titanate*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009. **21**(31): p. 314013.
265. *Rapport final Nanosafe 1*.
266. Wu, L., J. Zhang, and W. Watanabe, *Physical and chemical stability of drug nanoparticles*. Advanced Drug Delivery Reviews, 2011. **63**(6): p. 456-469.
267. Yang, W., J.I. Peters, and R.O. Williams Iii, *Inhaled nanoparticles—A current review*. International Journal of Pharmaceutics, 2008. **356**(1-2): p. 239-247.
268. WITSCHGER O., F.J.-F., *Particules ultra-fines et santé au travail - Caractéristiques et effets potentiels sur la santé*, INRS, Editor 2005.
269. Donaldson, K., et al., *Carbon Nanotubes: A Review of Their Properties in Relation to Pulmonary Toxicology and Workplace Safety*. Toxicological Sciences, 2006. **92**(1): p. 5-22.
-

Annexes

Annexe A : Mesure du Travail de sortie par photoémission

La figure A-1 représente les différents niveaux d'énergie d'un échantillon et du spectromètre lors d'une analyse XPS. Analyseur et échantillon sont contactés électriquement ce qui engendre l'alignement de leurs niveaux de Fermi. Si le niveau d'énergie de l'électron excité est supérieur à celui du niveau de vide de l'échantillon, il acquiert une énergie cinétique E_c et s'échappe du matériau pour être analysé par le spectromètre. Par l'application d'un potentiel négatif sur l'échantillon on peut aussi observer des électrons possédant une énergie cinétique inférieure au travail de sortie de l'échantillon et de cette façon accéder au seuil de photoémission.

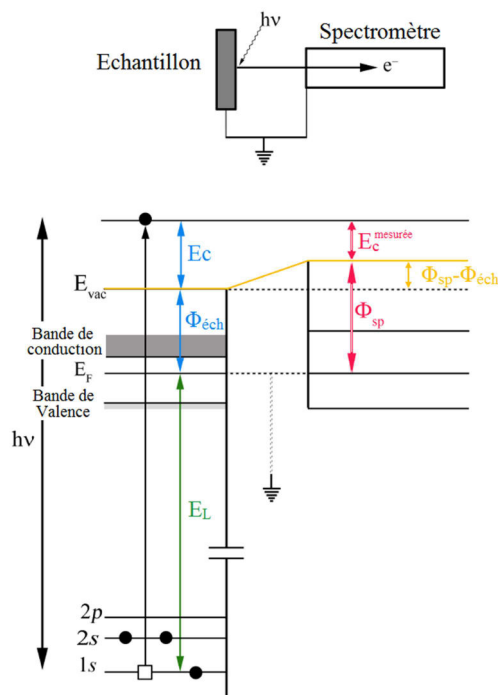


Figure A-1 : Diagramme de niveaux d'énergie pour un échantillon et le spectromètre, tous deux relié à la masse. Au sein du NanoESCA Φ_{sp} vaut 4,5 eV.

Protocole de mesure du travail de sortie

- Spectromicroscopie

En laboratoire, les images sont enregistrées par une camera CCD 12-bit refroidie à -11°C . La résolution des images est de 640×512 (800×600 en synchrotron). Pour avoir accès au seuil de photoémission, on enregistre une série d'images (pas de 25 meV généralement) à basse énergie cinétique (0-8 eV). Chaque image représente la distribution spatiale de l'intensité d'électrons collectés à une énergie cinétique donnée. La série nous permet donc de remonter à la dépendance de l'intensité par rapport à l'énergie cinétique des électrons et ce en conservant l'information spatiale. Nous obtenons donc une image tridimensionnelle $I(x,y,E_c)$.

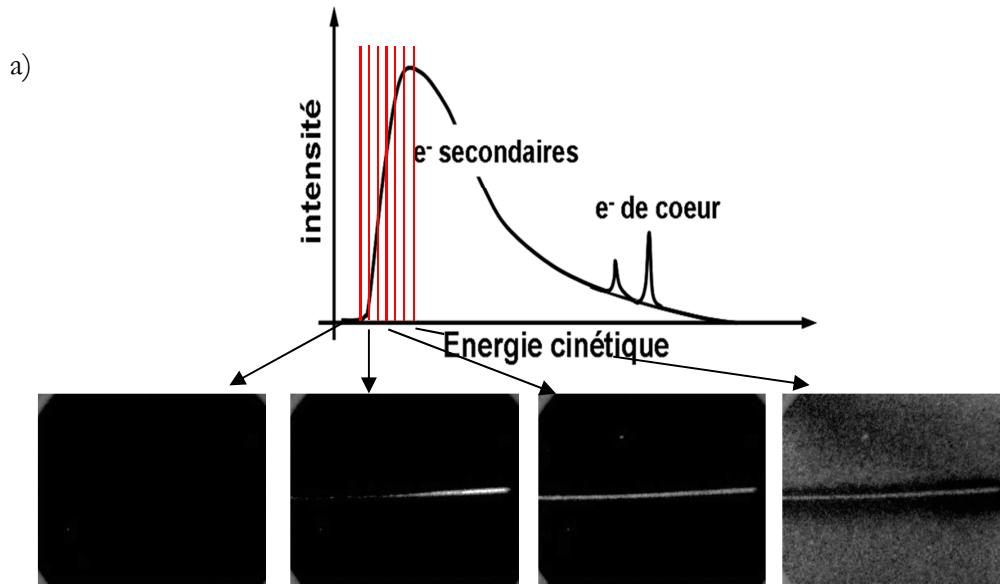


Figure A-2 : (a) Spectre schématique d'une analyse XPS et (b) une série d'image au seuil de photoémission d'un microfil de nitrure de gallium.

• Cartographie travail de sortie

Les différentes étapes de l'établissement d'une cartographie sont les suivantes :

- Correction des défauts liés à la caméra tels que les pixels défectueux par soustraction d'une image prise sans illumination.
- Compensation de la dispersion en énergie du NanoESCA, le long de l'axe vertical de l'image une non-isochromaticité existe.[264] La dispersion en énergie est symétrique par rapport à l'axe horizontal défini par l'axe optique, et proportionnelle à E_{pass} . Pour un point à une distance y_0 de l'axe optique, la différence énergétique ΔE par rapport à tout point de l'axe optique peut être exprimée ainsi :

$$\Delta E = E_{pass} \left(\frac{M_1 y_0}{f} \right)^2$$

M_1 change en fonction du champ de vue utilisé, quant à f il s'agit de la distance focale de l'extracteur (29mm dans le cas du NanoESCA)[170].

- Le travail de sortie pour chaque pixel de l'image peut alors être calculé en employant une fonction d'ajustement. Nous utilisons une fonction Heaviside couplée à une Gaussienne [173] correspondant à la fonction erreur complémentaire.

$$I(E - E_F) = \frac{I_{max}}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{\Phi - (E - E_F)}{\sigma\sqrt{2}} \right] + I_{off}$$

σ est la déviation standard de la gaussienne liée à la largeur énergétique de l'analyseur à l'énergie de passage utilisée, I_{max} l'intensité maximale, I_{off} le décalage vertical en intensité et $(E - E_F)$ est l'énergie cinétique des électrons par rapport au niveau de Fermi.

- Enfin il est nécessaire de corriger les valeurs de 98 meV lié à l'effet Schottky. Cet effet est causé par le champ électrique développé par la lentille extractrice. Cet abaissement de la barrière Schottky peut être exprimé par la relation suivante:

$$\Delta E_{Schottky} = -q \sqrt{\frac{qE}{4\pi\epsilon_0}}$$

q étant la charge électronique et ϵ_0 la constante diélectrique du vide. Cette équation est valable dans le cas des conducteurs parfait, dans le cas de semi-conducteurs, 98 meV représentent la valeur maximale pouvant être atteinte.

Annexe B : Sources de laboratoire et source synchrotron

Les différentes sources d'excitation des NanoESCA sont les suivantes

- UV : Hg (Trieste et Grenoble)

Source UV à une énergie de 4,9 eV, la source mercure permet d'imager les surfaces en PEEM direct et si le travail de sortie le permet d'effectuer des séries d'images au seuil de photoémission. Cette source est une source plein champ possédant un flux important.

- UV : Deutérium (Grenoble)

La source deutérium (6,2 eV) est une source non focalisée à décharge comme la lampe mercure. L'intensité de la lampe Deutérium est moindre que celle de la lampe Mercure, elle est cependant préférée à Hg dans l'étude de travaux de sortie proche de 5 eV (silicium de type p).

- VUV : Hélium (Grenoble)

La lampe hélium (VUV) offre une énergie supérieure (21,2 eV), permettant d'effectuer des mesures UPS mais aussi permet l'imagerie de l'espace réciproque.

- Rayons X : AlK α 1 (Grenoble)

La source de rayons X utilisée en laboratoire est une source focalisée (FXS pour focused X-ray source) monochromatique. L'émission des électrons se fait par émission thermoïonique due à l'échauffement d'un filament d'hexaborane de lanthane (LaB $_6$). Le faisceau est focalisé grâce à un jeu de trois lentilles électromagnétiques. Il frappe ensuite l'anode en aluminium, stimulant l'émission de rayons X spécifiques à l'aluminium. Ces rayons X sont ensuite mono-chromatisés, par un monocristal de quartz (100) déformé sur un substrat ellipsoïdal permettant de ne conserver que la composante K α 1 du faisceau. La réduction de la largeur spectrale de l'émission permet ainsi d'améliorer la résolution énergétique des mesures.

Les caractéristiques de la source FXS sont les suivantes :

Energie des photons : 1486,7 eV

Largeur de la raie d'émission: 0,26 eV

Flux de photons : 10^{12} ph.s $^{-1}$.mm $^{-2}$

Angle d'incidence : 66° (transverse) par rapport à la normale de l'échantillon

Tailles de faisceau électronique disponible: 18 μ m, 50 μ m, 100 μ m

- Rayons X : Rayonnement synchrotron (Trieste)

Dans le cas de notre étude, les expériences en synchrotron apportent trois avantages majeurs par rapport aux expériences laboratoires :

- La densité de flux incident, bien plus importante qu'en laboratoire permet de réduire les temps d'acquisition. Comme nous l'avons énoncé précédemment le flux de la FXS est de l'ordre de $10^{12} \text{ ph.s}^{-1} \text{ mm}^{-2}$. Dans des conditions de synchrotrons à une énergie de 220 eV (polarisation linéaire et première harmonique), le flux de photons est de $4,5 \cdot 10^{12} \text{ ph.s}^{-1}$ à la surface de l'échantillon. Le spot de rayons X étant proche d'un cercle de $10 \mu\text{m}$ de diamètre, nous arrivons à une densité de flux surfacique de $1,4 \cdot 10^{16} \text{ ph.s}^{-1} \text{ mm}^{-2}$. L'illumination est donc environ 14000 fois plus intense qu'en laboratoire.
- La modulation aisée de l'énergie des photons incidents : Sur la ligne NanoESCA, le domaine d'énergie est de 50-1000 eV. Il est possible de maximiser la section efficace de photoionisation d'un niveau de cœur donnée pour un élément donné. Cela nous permet aussi comme nous l'avons vu précédemment de modifier la profondeur d'information.
- Le dernier avantage repose sur le gain en résolution énergétique de la source. En laboratoire, la source FXS possède une résolution de 260 meV. En synchrotron, la résolution énergétique est définie grâce au pouvoir résolvant (RP) des optiques de la ligne de lumière. La Figure B-1 permet de visualiser l'évolution du pouvoir résolvant en fonction de l'énergie des photons que nous souhaitons sélectionner.

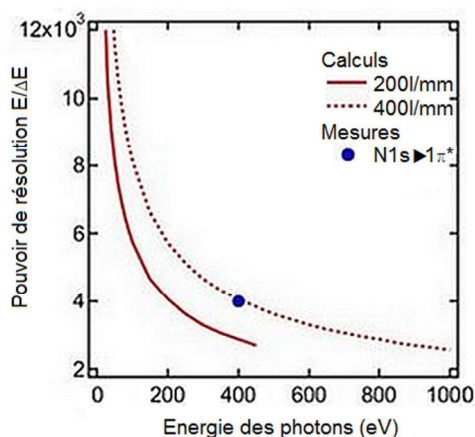


Figure B-1 : Pouvoir résolvant théorique sur la ligne NanoESCA en fonction de l'énergie des photons incidents, pour les deux réseaux VLS200 (50-200 eV) et VLS400 (200-1000 eV). Ces calculs sont effectués pour une fente de sortie de $10 \mu\text{m}$. Le point bleu correspond à une détermination expérimentale sur l'azote (400,8 eV) du pouvoir résolvant.

Un pouvoir résolvant de 4000 de la ligne NanoESCA permet d'obtenir une résolution énergétique de 50 meV, en utilisant une fente de sortie de $10 \mu\text{m}$. Cette résolution énergétique de la source est donnée par la relation suivante :

$$\Delta E_{sr} = \frac{E_{sr}}{RP} \quad (0-1)$$

Nous pouvons comparer les principales caractéristiques grâce au tableau ci-dessous.

Tableau 0-1 : Comparaisons des principales caractéristiques des sources X laboratoire et synchrotron.

	FXS	Synchrotron
Energie	1486.7 eV	50-1000 eV
Résolution énergétique	260 meV	50 meV @200 eV
Flux (max)	10^{12} ph.s ⁻¹ .mm ⁻²	$1,4.10^{16}$ ph.s ⁻¹ .mm ⁻²
Angle d'incidence	66° (transverse)	52° (sagittal)

Annexe C : Sécurité nanomatériaux

Cette annexe traite des raisons liées à la prise des mesures de sécurité.

- Le port d'un EPI, à savoir un masque FFP3 (protection contre l'amiante) pour protéger l'utilisateur. Ces masques possèdent un filtre fibreux ayant une efficacité vérifiée jusqu'à des particules de 10nm de diamètre [265], le principal facteur d'efficacité reste l'étanchéité du masque sur le visage et l'état du filtre. Ces masques sont jetables et au bout de deux heures de port environ, ils doivent être changés (perte d'efficacité du filtre à cause de la vapeur d'eau liée à la respiration, et colmatage). Des lunettes de protections pour prévenir des risques de projections lors des transferts. Et enfin d'une blouse pour éviter la contamination éventuelle des vêtements.

- La limitation des lieux de transfert aux hottes aspirantes à vitre mobiles pour restreindre les risques de particules en suspension et ainsi, protéger les autres utilisateurs. Une nouvelle solution a été récemment apporté par l'installation d'une hotte sécurisée Safetech® dans la salle de préparation. L'efficacité de ces hottes n'a cependant pas été vérifiée.

• Inhalation

Au cours des préparations d'échantillons les nanofils peuvent se trouver dans trois états :

- Post-croissance : les fils sont retenus sur le substrat et ne présentent aucun danger potentiel car immobile
- En transfert : Lors des transferts de la solution de dispersion ou de la plaque de croissance contenant les nanofils vers leur substrat, les fils peuvent être mis en suspension dans l'air.
- Post transfert : les fils sont entièrement retenus par les interactions avec le substrat et sont ici encore immobile.

Nous pouvons raisonnablement estimer qu'une dispersion aérienne de particules a lieu lors des transferts. Dans le cas d'une pièce sans perturbations (ventilation, mouvement de personnes,...) à l'origine de la diffusion turbulente, les particules en deçà de 100nm sont régies par le mouvement Brownien. Les particules peuvent alors rester en suspension pendant de longues durée (heures voir jours) car les processus de sédimentation et de diffusion sont longs. Les particules peuvent aussi s'agglomérer [266] et former des amas plus important dont la sédimentation est plus rapide.

Une fois en suspension ces particules sont possiblement inhalées, la figure C-1 représente les lieux de dépositions en fonction de la taille des particules. Les particules d'intérêt dans notre étude sont de l'ordre de plusieurs micros en longueurs et de ce fait ne devrait pas pénétrer jusqu'aux alvéoles pulmonaires [267]. Néanmoins, les fragments de fils possèdent des dimensions beaucoup plus réduites, pourraient s'y loger et être conduit au circuit lymphatique. Ce sont principalement ces éclats de fils qui sont préoccupants.

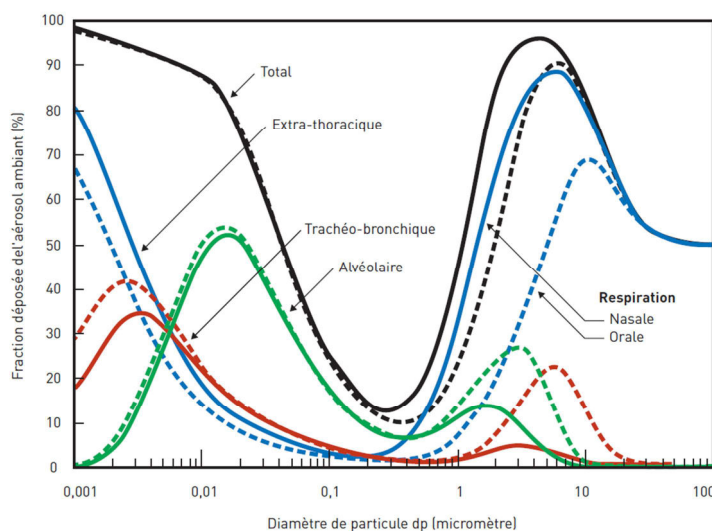


Figure C-1 : Prédiction du dépôt total et régional de particules sphériques chez l'homme en fonction de leur tailles [268] .

Ces particules peuvent être alors dégagées de l'organisme, l'escalier mucociliaire par exemple permet de dégager les voies aériennes des particules qui s'y trouvent. Cet élimination des poumons dépend cependant grandement des caractéristiques physiques (taille, réactivité de surface, charge...) de la particule.

• Toxicologie

Avant même de passer dans le système sanguin/lymphatique, une particule peut avoir une influence directe sur les tissus pulmonaires, le matériau le plus étudié en nanomatériaux de ce point de vue est le nanotube de carbone. Donaldson *et al.* suggère que l'inflammation des tissus (abestose) proviennent de la réactivité de surface des particules et ou de l'activité de leurs ions (oxydation, catalyse) [269]. On se souvient des conséquences de l'utilisation de l'amiante dans le bâtiment. Désormais la toxicologie de ce composé est connue et l'origine des maladies qui en résultent sont comprises. Dans le domaine des nanomatériaux, il reste à effectuer des études systématiques pour chaque composé mais aussi pour chaque forme que ce composé peut prendre (nanoparticules, nanofils, structure cristalline différentes...).

Résumé : Ce mémoire de thèse traite de la caractérisation de microfils et nanofils semi-conducteurs dopés individuels par microscopie à émission de photoélectrons X (XPEEM) complétée par des techniques de champ proche : microscopie à sonde Kelvin (KFM) et microscopie capacitive à balayage (SCM). L'objectif est d'évaluer l'apport des méthodes locales de surface « sans contact », grâce à la mesure du travail de sortie local et de l'énergie de liaison des niveaux de cœur, pour l'étude des phénomènes liés au dopage dans ces objets, comme par exemple l'uniformité longitudinale. Nous mettons d'abord en évidence l'importance de la préparation des échantillons pour la mise en œuvre des techniques citées: méthodes de transfert des fils, adéquation du substrat, influence des caractérisations pré-analyse. Nous présentons ensuite deux principales études de cas en lien avec une problématique technologique : les microfils de nitrure de gallium dopés Si (diamètre 2 μm) pour applications dans l'éclairage à l'état solide, et les jonctions p-n à nanofils de Si (diamètre 100 nm) pour la nanoélectronique basse puissance. Dans le premier cas, nous avons mis en œuvre la SCM pour l'identification rapide de l'hétérogénéité axiale du dopage n, puis avons utilisé l'imagerie XPEEM spectroscopique avec excitation synchrotron pour, d'abord, estimer le travail de sortie local et la courbure de bande en surface; puis élucider les modes d'incorporation du silicium en surface qui pointent notamment sur la sensibilité des conditions d'élaboration dans la part du dopage intentionnel (Si en sites Ga) et non intentionnel (Si sur sites lacunaires en azote). Des mesures complémentaires sur sections radiales et longitudinales de fils, par microscopie Auger et spectrométrie ToF-SIMS montrent une incorporation du Si limitée à la surface des microfils. Concernant les jonctions p-n à nanofils de silicium étudiées après retrait partiel de l'oxyde de surface, nous avons mis en relation des résultats obtenus indépendamment par KFM et par XPEEM. Ils mettent en lumière une très faible différence de travail de sortie local entre partie n et partie p, et qui semble en partie expliquée par un ancrage du niveau de Fermi en surface.

Mots Clés : XPS, XPEEM, SCM, KFM , semi-conducteur, dopage, nanofil, microfil, silicium, nitrure de gallium, travail de sortie, rayonnement synchrotron.

Abstract : This thesis addresses the characterization of individual doped semiconductors micro- and nanowires by photoemission electron microscopy (XPEEM) and near field techniques : Kelvin probe force microscopy (KFM) and Scanning Capacitance Microscopy (SCM). The aim of this study is to evaluate the benefits of contactless surface methods, thanks to local work function and core level binding energy measurements, for the study of phenomena linked to doping in such objects, like for example axial uniformity. First, we highlight the importance of sample preparation required for these techniques: wires transfer methods, importance of the substrate type, and influence of previous characterization on PEEM/SCM results. Then we present two case studies addressing technological issues: Si doped gallium nitride microwires (2 μm diameter) for solid state lighting, and nanowires presenting p-n junction (100 nm diameter) for low power microelectronics. In the first case, we have performed SCM for quick identification of n doping axial heterogeneity, then performed spectroscopic XPEEM using synchrotron radiation to, first, estimate local work function and surface band bending, then clarify surface silicon incorporation highlighting growth process influence over electrically active (Si on Ga sites) and non-active doping (Si on nitrogen vacancy). Complementary measurements on both axial and radial section of wires have been led by Auger microscopy and ToF-SIMS, highlighting silicon incorporation preferentially at the surface of the microwires. Regarding p-n junctions, after partial removal of surface oxide, we have linked results obtained independently by KFM and XPEEM. Both methods highlighted a weak local work function difference between n-doped and p-doped part, partly explained by Fermi level pinning induced by surface states.

Keywords : XPS, XPEEM, SCM, KFM, semiconductor, doping, nanowire, microwire, silicon, gallium nitride, work function, synchrotron radiation.
